Postverlagsort Dresden

BAND 93 NOVEMBER 1940 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
JAN 9 1941
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. Eucken).

Wicke, E. (Göttingen), Untersuchungen über Ad- und Desorptionsvorgänge in körnigen, durchströmten Adsorberschichten. Zusammenfassende Darstellung und theoretische Auswertung (mit 22 Abb.) 129

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde-Ost.

v. Ardenne, M. (Berlin), Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie (mit 5 Abb.) 158

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G. Berlin.

Ruska, H., und **M. Kretschmer** (Berlin), Übermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern (mit 7 Abb.) 163

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof Dr. E. Manegold).

Manegold, E., S. Komagata u. E. Albrecht (Dresden), Über Kapillarsysteme, XIX/11. Die Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme. (Theoretischer Teil.) (mit 19 Abb.) 166

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Angelescu, E., und **A. Woinarosky** (Bukarest, Rumänien), Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide. IV. Die elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen in Gegenwart isomerer Kresole (mit 4 Abb.) 199

Seck, W., und **G. Fischer** (Berlin-Dahlem), Zur Kenntnis der Stärkegallerten (mit 5 Abb.) 207

Aus der Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft der Technischen Hochschule München (Dir.: Prof. Dr. H. Niklas).

Niklas, H., und **C. Genninger** (München), Oxydationslösungen von Humussäuren und verwandten Stoffen 225

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Forschungsstelle des Vierjahresplanes an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs.)

Wachholtz, F., und **A. Franceson** (Berlin), Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern. Nachtrag 234

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Schmidt, W. J. (Gießen), Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. I. Teil (mit 5 Abb.) 234

Referate:

I. Grenzschichtforschung 242
II. Film- und Fadenforschung 242
III. Kolloidforschung 243
IV. Methoden, Apparate und Analyse 243
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 243
VI. Biochemie und Medizin 244
VII. Technische Kolloidforschung 251

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Bücherbesprechungen:

Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Band. 3. Aufl. 253

Pohl, R. W., Einführung in die Optik. 254

Lundegård, H., Investigations as to the absorption and accumulation of inorganic ions 254

Kleber, W., Die Kristallstrukturuntersuchung und ihre Aufgaben in der Technik 254

Fischer, H., und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols. II. Band: Pyrrolfarbstoffe. 2. Hälfte. Von Hans Fischer-München und Adolf Stern-Detroit 254

Müller, Fr., und van der Werth, Netz-, Dispergier- und Waschmittel. 3. stark vermehrte Aufl. 255

Mehdorn, W., Kunstharzpreßstoffe und andere Kunststoffe. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung. 2. Aufl. 255

Lochte, Th., Atlas der menschlichen und tierischen Haare 255

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum. 4., völlig umgearb. Aufl. Teil II: Allgemein physiologisches Praktikum 256

Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung. XIII. Tagung. Hauptthema: Kreislauf und Atmung. Herausgegeben von Prof. Dr. Eb. Koch-Gießen und Bad Nauheim 256

Mosig, A., Pharmakognosie. I. Teil. (Die Lehrapotheke, Band 3.) Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer 256

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Asbeck, W. K., und F. Wachholtz, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, I., II.

Böning, P., Raumladung und Spannungsverteilung in Isolierstoffen.

Bredée, H. L., Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates.

Brieghel-Müller, A., Über Filtrationsuntersuchungen I.

Funk, W., Berichte über Neuerungen auf dem Gebiet der Keramik. II. Die Verbindung keramischer Körper mit Metall und Glas. (Ein Überblick über im Jahre 1939 bekannt gewordene Patente.)

Hacker, W., Die Konzentrationsänderung in Elektrolytlösungen bei der Filtration durch Kollodiummembranen.

Hedvall, J. A., G. Borgström und G. Cohn, Untersuchungen über die Photoaktivität fester Stoffe, IX.

Kubo, T., Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, V. Der Mechanismus der Umwandlung und die Stabilität von natürlicher Zellulose sowie Hydratzellulose.

Samec, M., Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung.

Wadano, M., Zur Chemie der Zelluloidbildung, VII. Über die Löslichkeit der Nitrozellulose. Ein Beispiel über den Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen.

Wintgen, R., Zur Bestimmung des Elektrolytgehaltes im intermizellaren Anteil kolloider Lösungen.

Wunderly, Ch., Eine nephelometrische Methode zur Charakterisierung der Serumeiweißkörper im Hitzekoagulat.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Berg, S., Untersuchungen über Teilchengrößen-Verteilung.

Kruyt, H. R., und Vogel, Über das Goldsol. I. Instabilitätserscheinungen beim Goldsol.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

93. Band November 1940 Heft 2

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. Eucken).

Untersuchungen über Ad- und Desorptionsvorgänge in körnigen, durchströmten Adsorberschichten.

Zusammenfassende Darstellung und theoretische Auswertung.

Von E. Wicke (Göttingen). (Eingegangen am 25. September 1940)

Einleitung.

1. Versuchsmethodik und unmittelbare Ergebnisse.

Die bisher gesammelten, zum größten Teil bereits veröffentlichten Versuchsergebnisse[1]) reichen aus, um eine einigermaßen vollständige Theorie der isothermen Sorption an Schichten poriger Körner im Gasstrom zu entwerfen. Anlaß zu diesen Untersuchungen gab die nahezu völlige Unkenntnis der Einflußgrößen, die den Stoffumsatz in durchströmten Adsorberschichten bestimmen. Einerseits erfordert die dauernd steigende Bedeutung der technischen Adsorptionsverfahren[2]) eine Klärung der Grundvorgänge bei der Sorption mit strömenden Gasen; andererseits beobachtet man heute fast allgemein das Bestreben, die mit statischen Versuchsmethoden gewonnenen Erkenntnisse der physikalisch-chemischen Umsatzgeschwindigkeit auf technische Betriebsbedingungen zu übertragen, in denen Strömung, Diffusion und Wärmeleitung als mitbestimmende Faktoren auftreten. Dieser Übergang wird auf dem Teilgebiet der Adsorption nunmehr im Prinzip vollzogen. Allerdings mußten wir bei der Erschließung des fast völlig unbekannten und bei näherem Zusehen sehr komplizierten Gebietes einige versuchstechnische Beschränkungen in Kauf nehmen, indem wir isotherm arbeiteten und dem Trägergasstrom (N_2) nur ein adsorbierbares Gas (CO_2) zumischten. Aus diesem Grunde können die hier dargestellten Ergebnisse für die technischen Adsorptionsverfahren, in denen meist erhebliche Wärmeeffekte sowie Adsorptionsverdrängung verschiedener Gemischbestandteile auftreten, nicht unmittelbar ausgewertet werden. Sie liefern hierfür jedoch eine Grundlage, auf der die Behandlung der Sorptionsvorgänge unter Berücksichtigung auch dieser Effekte und Betriebsversuche in dieser Richtung aufgebaut werden können. Darüber hinaus gewinnen die Ergebnisse zum Teil allgemeinere Bedeutung, z. B. für katalytische Umsetzungen und Wärmeübergangsfragen in Füllkörperschichten.

Bei den Versuchen benutzten wir als Adsorbentien technische Aktivkohlen (flachzylindrische Körner von 3 mm mittlerem Durchmesser), die uns die Deutsche Aktivkohle-Gesellschaft[3]) freundlicherweise zur Verfügung stellte. Die hiermit erhaltenen Ergebnisse dürften sich ohne weiteres auf andere, ähnlich geformte Adsorbentien übertragen lassen[4]). Zur Adsorption benutzten wir meist ein etwa 14proz. Gemisch von Kohlendioxyd in Stickstoff als Trägergas ($\simeq$ 100 mm Partialdruck CO_2 bei 1 atm Gesamtdruck), zur Desorption des mit CO_2 beladenen Adsorbens reinen N_2 bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit. Die Konzentration des Adsorptes war somit gering genug, um die Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit längs der Adsorberschicht vernachlässigen zu können[5]). Die Schichtquerschnitte betrugen bei einem Rohrdurchmesser von 7 bis 9 mm 0,4 bis 0,5 qcm; Temperaturmessungen durch Thermoelemente, die in feine Bohrungen einzelner Adsorbenskörner eingeführt wurden, ergaben die Gewißheit isothermer Verhältnisse. Andererseits sind bei einem mittleren Korndurchmesser von 3 mm in einem solchen Schichtquerschnitt genügend Körner vorhanden, um die hier festgestellten Verhältnisse auf größere Schichtquerschnitte übertragen zu

[1]) E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167, 295 (1939), im folgenden zitiert unter D I; E. Wicke und E. Weyde, Kolloid-Z. **90**, 156 (1940), zitiert unter D II.

[2]) Nach Fertigstellung der heute im Bau befindlichen Anlagen werden jährlich über eine Million Tonnen Treibgas, Benzine, Benzol und organische Lösungsmittel mit Hilfe dieser Verfahren gewonnen werden.

[3]) Früher Carbo-Norit-Union, Frankfurt a. M.

[4]) Betr. der Hohlraumverhältnisse vgl. S. 134.

[5]) Dies ist auch in allen technischen Fällen zulässig, da sich bei größeren Ausgangskonzentrationen des Adsorpts die Adsorptionsverfahren gegenüber den Waschöl-, Kompressions- und Kondensationsverfahren aus leicht verständlichen Gründen bisher nicht durchsetzen konnten.

können[6]), vorausgesetzt, daß die Strömungsgeschwindigkeit gleichmäßig über den Schichtquerschnitt verteilt ist. Gemessen wurden der Verlauf des Konzentrationsanstiegs bei der Adsorption und der des Konzentrationsabfalls bei der Desorption nach Schichtlängen von 18 bis 950 cm durch Anzapfung des Gasstroms und laufende Analyse im Wärmeleitfähigkeitsgefäß[7]). Meßtemperaturen waren 0 und 100° C; die Strömungsgeschwindigkeiten variierten zwischen 0,5 und 10 ccm NTP/sec, d. h. von 1 bis 65 cm/sec in den Kornzwischenräumen.

Die Ergebnisse sind Konzentrations-Zeit-Kurven, die verschiedenen Schichtlängen zugehören. Fig. 1 zeigt diese Kurven für Ad- und Desorption an einer Schicht von 9,50 m Gesamtlänge bei 100° C. Die erste Kurve wurde nach 1,5 m aufgenommen, die folgenden nach je weite-

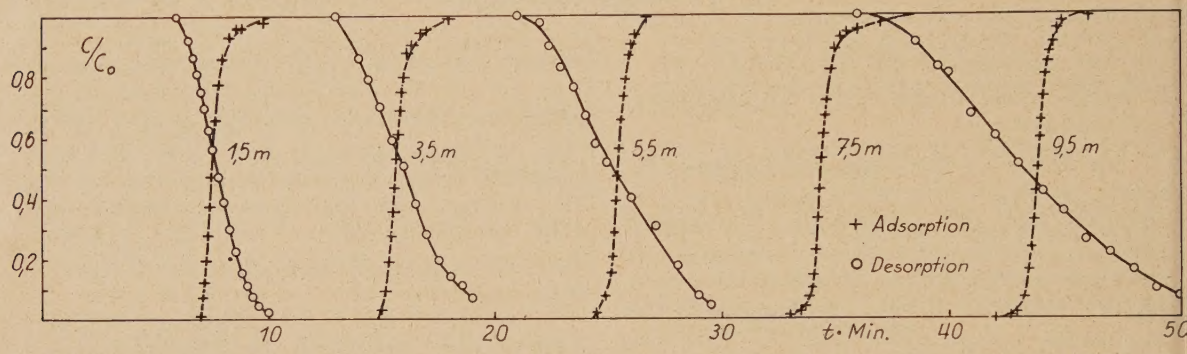


Fig. 1. Ad- und Desorptionsisoplanen von Kohle S bei 100° C an einer Adsorberschicht von 8 mm Durchmesser und 9,5 m Gesamtlänge; Strömungsgeschwindigkeit 0,96 ccm NTP/sec bei 97 mm Partialdruck CO_2 (12,5 Vol.-Proz.). Meßstellen bei 1,5, 3,5, 5,5, 7,5 m und am Schichtende.

ren 2 m Schichtlänge. Stellt man diese Kurven entsprechend den Schichtlängen, nach denen sie erhalten wurden, räumlich nebeneinander, so erhält man ein Konzentrations-Weg-Zeit-Diagramm oder die Sorptionsfläche. Für eine Meßreihe bei 0° C haben wir die Sorptionsflächen als Drahtmodelle aufgebaut: Fig. 2a Adsorption, Fig. 2b Desorption. Die Gesamtschichtlänge betrug hierbei 144 cm, die Zapfstellen waren nach 18, 36, 54, 72 und 108 cm und am Schichtende angebracht. Aus diesen Sorptionsflächen erhält man die Abhängigkeit zwischen je zwei Koordinaten, wenn man jeweils die dritte konstant hält. So ergeben sich für $x = \text{const}$ die für einzelne x-Werte gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurven, die wir Isoplanen nennen, da jede von ihnen für einen bestimmten Schichtquerschnitt gilt. $t = \text{const}$ liefert Kurven, die zu bestimmten Zeiten den Konzentrationsverlauf längs der Schicht angeben, wir nennen sie daher Isochronen. Schließlich erhält man mit $c/c_0 = \text{const}$ die x—t-Kurven bestimmter Konzentrationen oder Partialdrucke des Adsorptes, diese nennen wir daher Isobaren. Die Isobaren geben an, welche Wege ein bestimmter Partialdruck des Adsorptes zu verschiedenen Zeiten längs der Schicht zurückgelegt hat.

Aus den Versuchsergebnissen, Fig. 1 und 2, lassen sich unmittelbar folgende Tatsachen ablesen:

1. In durchströmten Adsorberschichten verlaufen Ad- und Desorption verschiedenartig. Die Adsorption geht verhältnismäßig schnell vor sich und die Isoplanen ändern ihre Form nur wenig längs der Schicht. Die Desorption verläuft dagegen wesentlich langsamer, und die Isoplanen verflachen längs der Schicht sehr stark.

2. Diese Unterschiede zwischen dem Verlauf der Ad- und Desorption treten bei 0° C größenordnungsmäßig stärker auf als bei 100° C. Dies erkennt man vor allem aus dem Vergleich der bei 1,5 m aufgenommenen Isoplanen der Fig. 1 mit den bei 1,44 m erhaltenen Kurven der Fig. 2; wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Strömungsgeschwindigkeit in Fig. 1 14mal geringer ist als in Fig. 2.

3. Bei 100° C verlaufen die Ad- und Desorptionsisoplanen einigermaßen symmetrisch zum Halbwertspunkt $c/c_0 = 0{,}5$. Bei 0° C dagegen sind vor allem die Desorptionsisoplanen völlig

[6]) Das in die Rechnungen eingehende Schüttgewicht des Adsorbens wurde in den Adsorberrohren selbst bestimmt. Durch die Rüttelung beim Füllen der Sorptionsspiralen war es dasselbe wie in weiteren Gefäßen. Die bekannte „Wandgängigkeit" der Gase hat, wie Versuche an Rohren von 16 mm innerem Durchmesser zeigten, keinen Einfluß auf die gefundenen Gesetzmäßigkeiten.

[7]) Betreffs Einzelheiten siehe D I und D II.

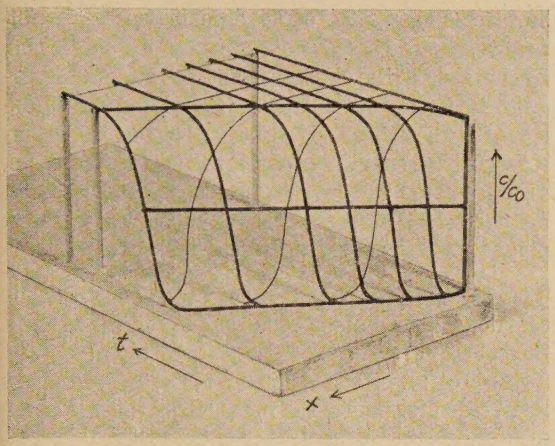


Fig. 2a. Modell einer Adsorptionsfläche.

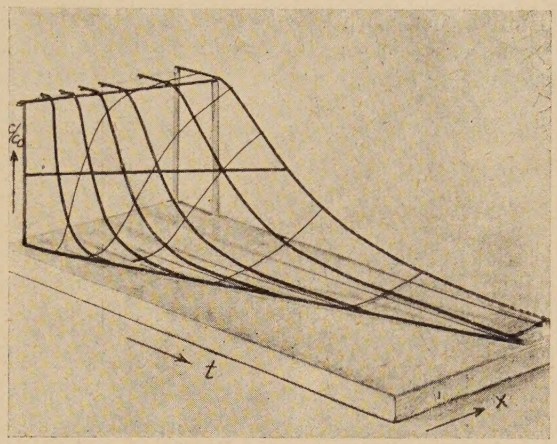


Fig. 2b. Modell einer Desorptionsfläche.

Temperatur: 0° C; Strömungsgeschwindigkeit: 4,26 ccm NTP/sec; Ausgangskonzentration (Höhe des Modells): 90 mm CO_2; Länge des Grundbrettes (t-Achse): 25 min; Breite des Grundbrettes (x-Achse): 144 cm. Adsorbens: Kohle A.

unsymmetrisch, indem sich die Desorption der kleinen Konzentrationen $c/c_0 < 0{,}5$ mit steigender Schichtlänge immer weiter verzögert.

4. Der Halbwertspunkt $c/c_0 = 0{,}5$ schiebt sich bei Ad- und Desorption mit derselben Geschwindigkeit durch die Schicht.

Vor allem diese auffallenden und bisher unbekannten Erscheinungen vermag die Theorie befriedigend zu erklären.

2. Entwurf der Theorie.

Es muß von vornherein betont werden, daß die Zusammenhänge wegen der teilweisen Überlagerung verschiedener Effekte sehr verwickelt sind und sich daher nicht leicht übersichtlich darstellen lassen. So beruhen die Unterschiede der Ad- und Desorptionsisoplanen bei 0° C, Fig. 2, sowie ihre Unsymmetrie auf einem Zusammenwirken von Sorptionsgeschwindigkeit und Krümmung der Isotherme; die Unterschiede der Isoplanen bei 100° C, Fig. 1, werden dagegen von der Längsdurchmischung in den Kornzwischenräumen hervorgerufen, die, wie unten noch ausgeführt wird, sich infolge der verschiedenen Strömungsformen bei Ad- und Desorption verschieden stark bemerkbar macht. Man hat somit insgesamt drei Einflußgrößen zu berücksichtigen:

1. die Sorptionsgeschwindigkeit im Korninnern (I),
2. die Längsdurchmischung in den Kornzwischenräumen (II),
3. die Krümmung der Adsorptionsisotherme (III).

Zur besseren Übersicht soll hier der Gang der folgenden Abhandlung kurz skizziert werden:

Wir beginnen mit der Sorptionsgeschwindigkeit im Korninnern, Teil I, und stellen hier zunächst die heute bekannten Hohlraumverhältnisse der technischen Adsorbentien, insbesondere der aktiven Kohlen, dar. Es ergibt sich, daß man den Sorptionsvorgang im Korninnern näherungsweise als Diffusion ansehen und hierfür einen inneren Diffusionskoeffizienten D_i qcm/sec definieren kann (vgl. S. 135). Für den zeitlichen Verlauf der Konzentration c_i des Adsorptes im Innern eines kugelförmigen Adsorbenskorns gilt daher die bekannte Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{D_i}{A} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r}\right). \qquad (2)$$

A bedeutet hierin die Adsorptionsfähigkeit und ist der Neigung der Isotherme proportional. Das Auftreten dieser Größe in der Differentialgleichung bedingt, daß man die nachfolgenden Rechnungen nur für geradlinige Isothermen, d. h. konzentrationsunabhängiges A, durchführen kann. Ausgehend von Gl. (2) wird neben dem Verlauf der Ad- und Desorption bei konstanter Außenkonzentration erstmalig der Verlauf der Sorption bei zeitlich veränderlicher Außenkonzentration behandelt. Die Endformeln eignen sich zur Auswertung statischer Messungen, bei denen die Außenkonzentration des Adsorptes — etwa zur besseren Verfolgung des Sorptionsvorganges — nicht konstant gehalten wird[8]). Ein durchgerechnetes Beispiel zeigt, wie man den

[8]) Bei gekrümmter Isotherme kann hierbei für A ein Mittelwert eingesetzt werden, da sich der Einfluß der Isothermenkrümmung auf den Sorptionsverlauf erst bei längeren Adsorberschichten bemerkbar macht.

Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit auf eine gemessene Isoplane (bei geradliniger Isotherme) abschätzen kann, wenn die Geschwindigkeitskonstante $k^2 = \frac{\pi^2 D_i}{R^2 \cdot A}\,\mathrm{sec}^{-1}$ bekannt ist, die als wesentliche Größe in die Lösungen von (2) eingeht. Mit der Herausarbeitung einer solchen Abschätzungsmethode ist das Ziel des ersten Teils erreicht. Es wird zum Abschluß lediglich noch die Differentialgleichung der Sorptionsvorgänge in durchströmter Schicht bei alleinigem Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit aufgestellt, Gl. (24), S. 139.

Außer von dem Transport im Korninnern hängt der zeitliche Verlauf der Sorptionsvorgänge noch von dem Transport des Adsorptes in den Kornzwischenräumen ab, Teil II. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen Quer- und Längstransport, oder besser zwischen Quer- und Längsdurchmischung. Der (verflachende) Einfluß der Querdurchmischung auf die Isoplane ist um so größer, je geringer diese Durchmischung ist, während die Längsdurchmischung die Isoplane um so mehr verflacht, je stärker sie auftritt. Beide Mischungsgrößen hängen wesentlich von den Strömungsformen in der Adsorberschicht ab. An Hand von Wärmeübergangsmessungen und Strömungsaufnahmen ergibt sich, daß man das Strömungsbild in Füllkörperschichten bei Reynolds'schen Zahlen von etwa 1 bis zu einigen Hundert als unaufhörliche Folge laminarer Anlaufvorgänge ansehen kann, die wegen des Auftretens immer neuer Störungen nie zur ausgebildeten Laminarströmung führen. Das Strömungsbild ist von Wirbeln, Totwassern und strömungsfreien Staugebieten durchsetzt. Infolge der kleinen Werte der inneren Diffusionskoeffizienten D_i (Tabelle II, S. 146) kommt für den Einfluß der Querdurchmischung auf die Sorptionsisoplanen nur der verhältnismäßig langsam erfolgende Konzentrationsausgleich zwischen den schnell durchströmten Hauptkanälen und den engeren, durch Wirbel teils verstopften Seitenkanälen in Betracht[9]). Diese Erscheinung bezeichnen wir mit „mangelnder Ausspülverzweigung" des Trägergasstroms. Für die Längsdurchmischung sind im wesentlichen die Wirbel verantwortlich.

Eine eingehendere Betrachtung des Strömungsbildes in Adsorberschichten zeigt nun, daß die Wirbelbildung bei der Adsorption infolge der Absaugung der Reibungsgrenzschicht stark vermindert wird. Es tritt hierdurch bei der Adsorption eine bessere Ausspülverzweigung des Trägergasstroms — also eine stärkere Querdurchmischung — und eine Verminderung der wirbeligen Längsdurchmischung ein. Bei der Desorption ist es infolge der verstärkten Bildung von Grenzschichtmaterial gerade umgekehrt. Infolge dieses Effektes ist also bei der Adsorption ein steilerer Verlauf der Isoplanen zu erwarten als bei der Desorption.

Hiermit sind die beiden Einflußgrößen, die für den Sorptionsvorgang bei geradliniger Isotherme in Frage kommen, gekennzeichnet. Zur mathematischen Formulierung des Einflusses der Strömungsformen definieren wir einen summarischen Längsmischungskoeffizienten $\mu = D + D_a + D_w$, worin D den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten des Adsorptes im Trägergas bedeutet, D_a einen scheinbaren Längsmischungskoeffizienten infolge mangelnder Ausspülverzweigung[10]) (näheres S. 145) und D_w den Längsmischungskoeffiziententen infolge der Wirbel. Die vollständige Differentialgleichung für geradlinige Isotherme lautet dann:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \mu \cdot \xi_K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \\ - (1-\zeta_K) \cdot A \cdot k^2 \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{\partial c}{\partial \vartheta} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)}\, d\vartheta. \qquad (30)$$

Die zeitliche Änderung der Adsorptmenge im Gasraum der Schichtvolumeneinheit (linke Seite der Gl.) setzt sich zusammen aus der Änderung auf Grund der Strömung (erstes Glied rechts), auf Grund der gesamten Längsdurchmischung (2. Glied) und auf Grund der Sorption in den Körnern (3. Glied rechts). Zur Auswertung der Messungen genügt die Lösung dieser Gl. ohne den Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit, d. h. bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht. Diese Lösung lautet:

$$c/c_0 = {}^1/_2\left[1 \mp \psi\left(\frac{x - u\,t}{2\cdot\sqrt{m t}}\right)\right] \qquad (33), (34)$$

— für die Adsorption, + für die Desorption. u enthält als wesentliche Größe die Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$, m die Längsmischungszahl μ; ψ bedeutet das Gauß'sche Fehlerintegral (siehe S. 145). Die Formel enthält in $x - ut$ den Vorschub des Konzentrationsabfalls durch die Schicht und in $\sqrt{mt}$ die Verflachung dieses Konzentrationsabfalls, die bei der Desorption mit größeren m-Werten stärker erfolgt als bei der Adsorption.

[9]) Die Querdurchmischung und die Diffusion im Korninnern sind hintereinander geschaltete Vorgänge!

[10]) D_a ist um so größer, je geringer die Querdurchmischung, d. h. je schlechter die Ausspülverzweigung des Gasstroms ist.

Die experimentelle Prüfung der Theorie, auf die wir hier nicht eingehen wollen, wird entsprechend ihren Voraussetzungen an den 100°-Isoplanen vorgenommen und liefert befriedigende Übereinstimmung.

Für die in Fig. 1 dargestellten Kurven ergibt sich eine summarische Längsmischungszahl von

$\mu = 1{,}10$ qcm/sec bei der Adsorption
und $\mu = 8{,}35$ qcm/sec bei der Desorption,

das ist das 5fache bzw. 40fache des gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten D.

Kräftiges Durchschütteln des Adsorbens in nur teilweise gefüllten Rohren läßt die Unterschiede zwischen Ad- und Desorptionsisoplanen verschwinden, ein Beweis dafür, daß diese Unterschiede bei 100° C ausschließlich auf den Strömungsverhältnissen in der Schicht beruhen.

Bei den 0°-Isoplanen liegen die Verhältnisse infolge der starken Krümmung der Isotherme grundsätzlich anders, Teil III. Die Ergebnisse von Teil I können hier nicht übernommen, sondern es muß ein empirischer Ansatz: Sorptionsgeschwindigkeit proportional dem Abstand vom Gleichgewicht eingeführt werden. Die Differentialgleichung lautet für diesen Fall:

$$v \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x \, \partial t} + \varkappa \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \gamma \varkappa \frac{\partial N_G}{\partial t} = 0 . \qquad (40)$$

In der, wie oben erwähnt, empirisch eingeführten Konstanten $\varkappa$ kommt der Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit, in der Gleichgewichtsbeladung N_G der Einfluß der Isothermenkrümmung zum Ausdruck. Das Glied für die Änderung der Adsorbatmenge im Gasraum der Schichtvolumeneinheit sowie das Längsmischungsglied (Gl. 30) fallen hier wegen der großen Adsorptionsfähigkeit und der geringen Krümmung der Isoplanen nicht ins Gewicht. Daß der Einfluß der Längsdurchmischung auf die 0°-Isoplanen nicht merklich ist, wurde auch experimentell nachgewiesen. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist bisher noch nicht gelungen, es werden jedoch zwei Spezialfälle behandelt:

a) Eingestelltes Adsorptionsgleichgewicht (Desorption bei 0° C). Hierbei ist die Vorschubgeschwindigkeit der einzelnen Konzentrationen längs der Schicht einfach proportional dem Verhältnis Strömungsgeschwindigkeit : Isothermenneigung; alle anderen Einflüsse, wie Längsdurchmischung und Sorptionsgeschwindigkeit, fallen fort. Infolge der Krümmung der Isotherme — konkav zur Druckachse — haben die höheren Konzentrationen eine größere Vorschubgeschwindigkeit als die geringeren. Die höheren Konzentrationen eilen also den geringeren auf ihrem Wege durch die Schicht voraus. Dies bewirkt die äußerst starke Verflachung der Desorptionsisoplanen längs der Schicht, Fig. 2b. Die für diese Verhältnisse abgeleitete Isoplanenformel lautet:

$$c/c_0 = \left(\frac{b}{u} \cdot \frac{x}{t} \right)^{\frac{1}{1-b}} , \qquad (49)$$

worin u die mittlere Vorschubgeschwindigkeit des Konzentrationsabfalls und b den Exponenten der empirischen Isothermenformel $N_G = a \cdot c^b$ bedeuten. Diese Formel gibt den langen „Schwanz" der Desorptionsisoplanen unterhalb $c/c_0 = 0{,}5$ gut wieder. Bei höheren Konzentrationen bewirkt die bei 0° C geringe Sorptionsgeschwindigkeit Abweichungen von (49).

b) Stationäre Isoplanen (Adsorption in langen Schichten bei 0° C). Der oben skizzierte Einfluß der Isothermenkrümmung bewirkt bei der Adsorption eine Aufsteilung der Isoplanen, die bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht sogar über die Senkrechte hinausgehen würde. Das ist natürlich physikalisch nicht möglich, die aufsteilende Wirkung der Isothermenkrümmung wird vielmehr von der verflachenden Wirkung der geringen Sorptionsgeschwindigkeit kompensiert. Der Unterschied zwischen den Ad- und Desorptionsisoplanen bei 0° C beruht also darauf, daß bei der Desorption Isothermenkrümmung und geringe Sorptionsgeschwindigkeit in gleichem Sinne wirken, nämlich verflachend, bei der Adsorption jedoch einander entgegengesetzt. Auf diese Weise wird bei der Adsorption nach Durchlaufen einer genügend großen Schichtlänge eine Art dynamisches Gleichgewicht zwischen Sorptionsgeschwindigkeit und Isothermenkrümmung erreicht, die Isoplanen werden dann stationär, d. h. schieben sich in unveränderter Form weiter durch die Schicht hindurch. Für diese stationären Isoplanen liefert Gl. (40):

$$\frac{d\, c/c_0}{d\, t} = \varkappa \left(\frac{N_G}{N_0} - c/c_0 \right) . \qquad (52)$$

N_0 ist die Gleichgewichtsbeladung bei $c = c_0$. $\frac{N_G}{N_0}$ stellt die mit N_0 dimensionslos gemachte Isotherme dar; Gl. (52) kann daher an Hand der gemessenen Isotherme graphisch integriert werden.

An einer 10 m langen Adsorberschicht wurden die stationären Adsorptionsisoplanen tatsächlich erhalten. Die graphische Auswertung von (52) liefert für die empirische Größe $\varkappa$ einen gut konstanten und plausiblen Wert.

Die gesamten Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Der Verlauf der isothermen Sorption in körnigen, durchströmten Adsorberschichten hängt je nach der Gestalt der Isotherme und der Adsorptionsfähigkeit von den Einflußgrößen: Längsdurchmischung, Sorptionsgeschwindigkeit und Isothermenkrümmung ab. Hierzu kommen noch die Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge bzw. die Sorptionsdauer. Diese Wirkungsgrößen bestimmen den Konzentrationsverlauf $c/c_0 = f(x; t)$. In allen Fällen wandert der Halbwertspunkt $c/c_0 = 0{,}5$ mit der aus Strömungsgeschwindigkeit und Adsorptionsfähigkeit folgenden mittleren Vorschubgeschwindigkeit des Konzentrationsabfalls durch die Schicht.

Häufig vorkommende Bezeichnungen:

t = Zeitkoordinate, sec oder min.
x = laufende Koordinate längs der Schichtachse; cm oder m.
R = mittlerer Radius der als Kugeln gedachten Körner, cm.
r = laufender Radius im Korninnern.
c_i = Konzentration des adsorbierbaren Gases im Korninnern (im Porenraum), ccm NTP/ccm.
c = Außenkonzentration des adsorbierbaren Gases, ccm NTP/ccm.
c_0 = Anfangskonzentration.
n = in einem Adsorbenskorn enthaltene Gasmenge (adsorbierte + im Porenraum befindliche Menge), ccm NTP.
n_G = dasselbe im Adsorptionsgleichgewicht.
N = in einem Gramm Adsorbens enthaltene Gasmenge, ccm NTP/g.
N_G = dasselbe im Adsorptionsgleichgewicht.
N_0 = Gleichgewichtsbeladung bei der Konzentration c_0.
γ = Schüttgewicht des Adsorbens, g/ccm.
s = scheinbares spezifisches Gewicht, g/ccm.
A = Aufnahmefähigkeit eines aus einem genügend großen Korn herausgeschnittenen Kubikzentimeters poröser Adsorbensmasse in ccm NTP bei einer Konzentration des Adsorptes im Gasraum von 1 ccm NTP/ccm. Nehmen m g des Adsorbens bei T^0 abs. und einem Adsorptdruck von p mm Hg a ccm NTP Adsorpt auf, so ist $A = \frac{a}{m} \cdot s \cdot \frac{760}{p} \cdot \frac{T}{273}$.
D = Diffusionskoeffizient des Adsorpts im ruhenden Trägergas, qcm/sec.
D_i = effektiver Diffusionskoeffizient des Adsorpts im Korninnern, qcm/sec.
ν = kinematische Zähigkeit des Gasstroms, qcm/sec; nicht zu verwechseln mit der Summenlaufzahl ν.
ζ_K = Anteil des Kanalvolumens am Gesamtschichtvolumen, ccm/ccm. Es ist $\zeta_K = 1 - \frac{\gamma}{s}$.
ξ_K = Anteil des freien Kanalquerschnitts am Gesamtschichtquerschnitt, qcm/qcm.
$\mathfrak{v}$ = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit bei leergedachtem Adsorberrohr, cm/sec.
Re = Reynolds'sche Zahl, Definition wird jeweils angegeben.
NTP bedeutet bei Normal-Temperatur und -Druck, d. h. bei 0° C und 760 mm Hg.

I. Der Stofftransport im Korninnern und sein Einfluß auf den Sorptionsvorgang.

1. Die Hohlraumverhältnisse.

Der Transport des Adsorptes im Korninnern wird wesentlich durch die Hohlraumverhältnisse bestimmt. Durch Aufnahme der Benzolisothermen und Berechnung der Kapillarradien mit der Thomson'schen Gleichung für die Dampfdruckerniedrigung verschafften wir uns bei verschiedenen Adsorbentien, Aktivkohlen und Kieselgelen, einen Überblick über die Verteilung der Porendurchmesser. Es ergab sich hierbei der schon früher von anderer Seite[11]) festgestellte Sachverhalt, daß in den Adsorbentien zwei Hohlraumsysteme vorliegen: ein System von Makroporen mit Durchmessern von 10^{-3} bis 10^{-4} cm und ein System von Mikroporen mit Durchmessern unterhalb 10^{-6} cm. Fig. 3 und 4 vermitteln einen

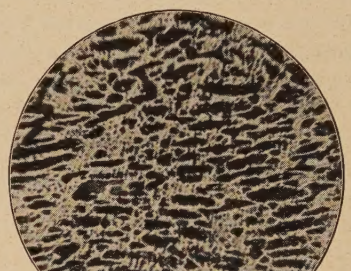


Fig. 3. Aktives Adsorbens (280mal). Die groben Diffusionshohlräume sind schwarz; weiß ist die feste Substanz mit den aktiven Kapillaren, welche außerhalb des mikroskopisch Sichtbaren liegen (Aus: A. Engelhardt, Kolloid-Z. **71**, 238 [1935]).

Begriff von der Anordnung dieser Hohlraumsysteme bei den aktiven Kohlen. Die Makroporen geben der Aktivkohle eine schaumige oder auch schwammartige Struktur, die Mikroporen durchsetzen fjordartig die Wände der Makroporen. Zwischen den einzelnen Mikroporen bleiben nur wenige C-Atomschichten als Gerüst des Adsorbens stehen, die Mikroporen der Fig. 4 sind im Vergleich zu der Makropore noch etwa 100mal zu groß gezeichnet. Es ist daher verständlich, daß die Wände der Mikroporen fast die gesamte aktive Oberfläche des Adsorbens ausmachen und sich verhältnismäßig schnell auffüllen bzw. entleeren. Den Makroporen hat man dagegen bisher die Funktion zugeschrieben, die Transportgeschwindigkeit des Adsorptes zu den Mikroporen hin zu bestimmen.

[11]) P. Kubelka und M. Müller, Kolloid-Z. **58**, 192 (1932); H. Herbst, Kolloid-Beih. **42**, 202 (1935); A. Engelhardt, Kolloid-Z. **71**, 238 (1935).

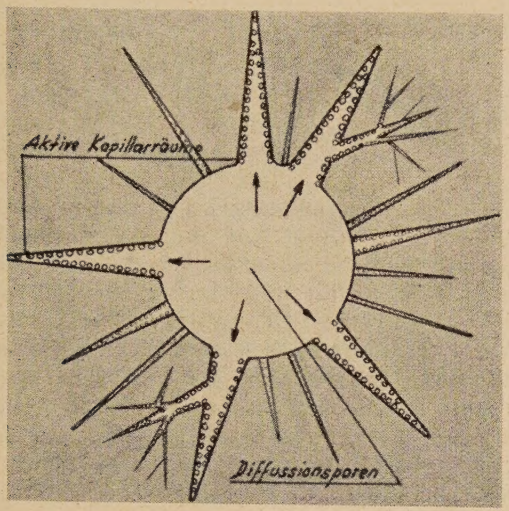


Fig. 4. Kapillarspalten und Diffusionsporen

Falls dies wirklich zutrifft, sollten für die Sorptionsgeschwindigkeit aller Gase und Dämpfe dieselben Gesetze gelten, denn für den Transport durch die Makroporen ist der Zustand des Adsorptes in den Mikroporen — ob verflüssigt oder nur an den Wänden adsorbiert — belanglos. Es ist jedoch denkbar, daß die Makroporen z. T. nur durch verhältnismäßig enge Blenden oder Mikrokanäle verbunden sind. Auf diese Möglichkeit deuten z. B. einige Diffusionsversuche hin, die weiter unten noch besprochen werden. In diesem Fall würde der hauptsächliche Transportwiderstand in den Verengungen liegen, und man hätte beim Eintreten von Kapillarkondensation etwas andere Verhältnisse zu erwarten als bei reiner Oberflächenadsorption.

In den Kieselgelen liegt wahrscheinlich keine Schaumstruktur, sondern, dem Herstellungsverfahren entsprechend, eher die Struktur eines Adernetzwerks vor. Wenn die einzelnen Körner Bruchstücke größerer Herstellungseinheiten sind, darf man jedoch auch hier im ganzen Korn homogene Hohlraumverteilung annehmen.

Diese homogene Hohlraumverteilung ist die Voraussetzung für die rechnerische Behandlung des Sorptionsvorgangs. Man kann dann nämlich für das ganze Korn — besser gesagt für einen aus einem großen Korn herausgeschnittenen Kubikzentimeter — einen einheitlichen Diffusionskoeffizienten D_i definieren, der in allen Richtungen und in allen Querschnitten derselbe ist[12]).

In Fig. 3 zeigen die Hohlräume eine gewisse Inhomogenität insofern, als die Makroporen infolge der Pressung bei der Herstellung der Aktivkohle eine längliche Form — im Querschnitt — besitzen. Ein in Fig. 3 von oben nach unten diffundierendes Molkül hat also mehr „Blenden" zwischen den einzelnen Makroporen zu passieren als ein von links nach rechts diffundierendes. Falls die Blenden für den gesamten Transportwiderstand tatsächlich ins Gewicht fallen, ist also eine gewisse Richtungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu erwarten.

Zur Durchführung der Rechnung sehen wir die einzelnen Adsorbenskörner als Kugeln mit dem mittleren Radius R an. Es gilt dann für die Diffusion im Korninnern:

$$(1+A)\cdot\frac{\partial c_i}{\partial t}=D_i\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c_i}{\partial r}\right). \qquad (1)$$

A bedeutet hierbei die von einem ccm porösen Adsorbens bei der Konzentration $c_i = 1$ adsorbierte Menge, also die Neigung der als geradlinig angenommenen Isotherme. Bei gekrümmter Isotherme ist in dem interessierenden Konzentrationsgebiet ein Mittelwert zu nehmen; mit konzentrationsabhängigem A lassen sich nämlich die späteren Rechnungen z. T. nicht mehr durchführen. Nun ist i. a. $A \gg 1$, man kann also einfacher

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}=\frac{D_i}{A}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c_i}{\partial r}\right) \qquad (2)$$

schreiben. Wir führen die Rechnung zunächst für konstante Außenkonzentration durch und verallgemeinern sie dann auf den Fall zeitlich veränderlicher Außenkonzentration. In der durchströmten Adsorberschicht ändert sich ja die Konzentration an der Oberfläche eines bestimmten Korns gemäß der zugehörigen Isoplane stetig mit der Zeit.

2. Der Sorptionsvorgang bei konstanter Außenkonzentration.

Von vornherein besitze das Adsorbenskorn eine Gleichgewichtsbeladung von der Größe

$$n(0)=\frac{4}{3}\pi R^3\cdot A\cdot c_i(0). \qquad (3)$$

Zur Zeit $t = 0$ springe die Außenkonzentration von $c_i(0)$ auf c; bei der Adsorption ist $c > c_i(0)$, bei der Desorption $c < c_i(0)$. Nach Beendigung des Sorptionsvorganges wird die Gleichgewichtsbeladung:

$$n(\infty)=\frac{4}{3}\pi R^3\cdot A\cdot c \qquad (4)$$

erreicht. Die Grenzbedingungen für Gl. (2) lauten also:

$$\begin{aligned} c_i &= c && \text{für } r=R;\ t\geq 0\\ c_i &= c_i(0) && \text{für } 0\leq r<R;\ t=0. \end{aligned} \qquad (5)$$

Die Gl. (2) und (5) sind für Ad- und Desorption identisch, die Lösungen müssen also auch dieselben sein.

[12]) In diesem „inneren" Diffusionskoeffizienten sind gegenüber dem gewöhnlichen Dk. des Adsorptes in dem anwesenden Inertgas die Raumversperrungen und die Verlängerungen des Diffusionsweges im Korninnern enthalten, sowie die Diffusionswiderstände in den obenerwähnten Verengerungen, in denen u. U. Knudsen'sche Diffusion vorliegt.

Zur Durchführung der Rechnung führt man zweckmäßig die Variable $u = r \cdot c_i$ ein und erhält damit aus (2):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{D_i}{A} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \tag{6}$$

mit den Grenzbedingungen:

$$\left.\begin{array}{ll} u = R \cdot c & \text{für } r = R \\ u = 0 & \text{für } r = 0 \\ u = r \cdot c_i(0) & \text{für } 0 \leq r < R \text{ bei } t = 0. \end{array}\right\} \quad \text{bei } t \geq 0 \tag{7}$$

Der für (6) übliche Lösungsansatz — analog der Wärmeleitungsgleichung — lautet:

$$u(r;t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} A_\nu \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 t} + r \cdot c \tag{8}$$

mit

$$k^2 = \frac{\pi^2}{R^2} \cdot \frac{D_i}{A} \cdot \tag{9}$$

Dieser Ansatz genügt Gl. (6) und den ersten beiden Grenzbedingungen (7). Aus der dritten, der Anfangsbedingung, lassen sich in bekannter Weise die Werte für die Fourierkoeffizienten A_ν bestimmen. Aus dem Ausdruck für $u(r;t)$ erhält man dann:

$$c_i(r;t) = c + \frac{2R}{\pi}[c_i(0) - c] \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu} \cdot (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 t} \tag{10}$$

Für die zur Zeit t im Korn insgesamt enthaltene Adsorptmenge ergibt sich durch Integration:

$$n(t) = A \cdot \int_0^R 4 \pi r^2 \cdot c_i(r;t)\, dr$$

$$n(t) = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot A \cdot \left[c + (c_i(0) - c) \cdot \frac{6}{\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} e^{-\nu^2 k^2 t} \right]. \tag{11}$$

Führen wir statt $n(t)$ den Umsatzgrad für Ad- und Desorption

$$\delta(t) = \frac{n(t) - n(0)}{n(\infty) - n(0)} \tag{12}$$

ein, so wird:

$$\delta(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} e^{-\nu^2 k^2 t} \cdot \tag{13}$$

Fig. 5 gibt das graphische Bild dieser Funktion, mit $k^2 \cdot t = \tau$. Außerdem sind die Meßpunkte eingezeichnet, die wir mit einer statischen Versuchsmethode an zwei verschiedenen aktiven Kohlen für Ad- und Desorption bei 0° C erhalten haben. Es wurde hierbei, zur Erzielung konstanter Außenkonzentration, mit reinem CO_2 gearbeitet und bei Drucken von 1 mm Hg. Diese geringen Drucke waren nötig, um bei den sehr kleinen Sorptionszeiten (5 sec bei Kohle A; 15 sec bei Kohle M) störende Wärmeeffekte zu vermeiden[13]). Aus diesen Messungen lassen sich die Werte von k^2, und daraus mit (9) die D_i-Werte berechnen (Tabelle I). Die Werte wurden experimentell nachgeprüft, indem an einzelnen, sauber eingekitteten Kohlekörnern die Diffusion bei denselben Drucken und Temperaturen stationär gemessen wurde[14]). Die hierbei erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind ebenfalls in Tabelle I angegeben. Sie liegen durchweg höher, als die aus der Sorptionsgeschwindigkeit berechneten, was bei den großen Fehlermöglichkeiten durch zufällige Risse und Spalten in den Körnern nicht verwunderlich ist[15]), sind aber von der gleichen Größenordnung. Es ist somit erwiesen, daß die Definition eines einheitlichen Diffusionskoeffizienten im Korninnern physikalisch sinnvoll ist, und daß Ad- und Desorption, was den Transport im Korninnern anbetrifft, gleichschnell verlaufen[16]).

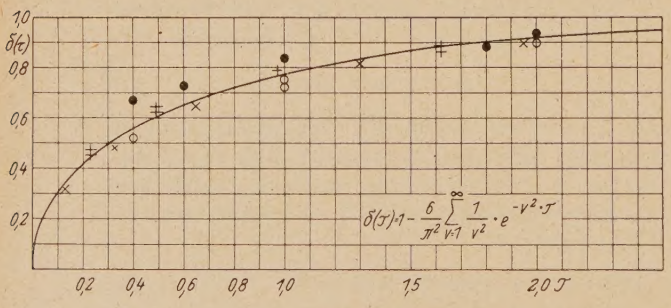


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Ad- und Desorption von CO_2 an Aktivkohle bei 0°C und konstantem Außendruck von 1 mm Hg.
● ○ Ad- und Desorption von Kohle A.
+ × Ad- und Desorption einer flachzylindrisch geformten medizinischen Aktivkohle von E. Merck, Darmstadt (Kohle M).
Der Maßstabsfaktor der Abszisse beträgt bei Kohle A: $\tau/t = 0{,}2$; bei Kohle M: $\tau/t = 0{,}065$.

Tabelle I. Die inneren Diffusionskoeffizienten von CO_2 in zwei verschiedenen Aktivkohlen bei 0° C und geringen Drucken.

Kohle M:		
Sorptionsgeschwindigkeit (Fig. 5):	$D_i = 0{,}19$	qcm/sec
Strömungsversuche: Korn I:	$D_i = 0{,}31$	„
„ II:	$D_i = 0{,}24$	„
„ III:	$D_i = 0{,}24$	„
„ IV:	$D_i = 0{,}32$	„
Kohle A:		
Sorptionsgeschwindigkeit (Fig. 5):	$D_i = 0{,}09$	qcm/sec
Strömungsversuche: Korn I:	$D_i = 0{,}14$	qcm/sec
„ II:	$D_i = 0{,}11$	„
„ III:	$D_i = 0{,}19$	„

[13]) Einzelheiten und Messungen an weiteren Adsorbenzien siehe D I, S. 171.
[14]) Einzelheiten D I, S. 178.
[15]) Auch ist der mittlere Kornradius, der nach (9) quadratisch in D_i eingeht, natürlich nicht sehr genau abzuschätzen.
[16]) Diese Folgerungen gelten natürlich auch bei Anwesenheit eines nicht adsorbierbaren Fremdgases.

3. Der Sorptionsvorgang bei zeitlich veränderlicher Außenkonzentration.

Wir nehmen nun an, die Außenkonzentration ändere sich stetig mit der Zeit, wie es in einer länger durchströmten Adsorberschicht ja auch der Fall ist. Es wird also $c = c(t)$. Die stetige Änderung von $c(t)$ zerlegen wir in eine Reihe von Stufen:

zur Zeit 0 sei $c(t) = c_0$; $c_i(r;t) = c_{i0}$
im Zeitintervall 0—t_1 sei $c(t) = c_1$; $c_i(r;t) = c_{i1}(r;t)$
im Zeitintervall 0—t_2 sei $c(t) = c_2$; $c_i(r;t) = c_{i2}(r;t)$

und so fort, und berechnen nun die Konzentration im Korninnern in den einzelnen Zeitintervallen.

1. Zeitintervall $0 - t_1$:
Randbedingung: $c_{i1}(R;t) = c_1$.
Anfangsbedingung: $c_{i1}(r;0) = c_{i0}$.

Für $c_{i1}(r;t)$ ergibt sich, entsprechend Gl. (10):

$$c_{i1}(r;t) = c_1 + (c_{i0} - c_1) \cdot \cdot \frac{2R}{\pi} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{r} \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 t}.$$

2. Zeitintervall $t_1 - t_2$:
Randbedingung: $c_{i2}(R;t) = c_2$.
Anfangsbedingung: $c_{i2}(r;t_1) = c_{i1}(r;t_1)$.

Es sind nun $c_{i1}(r;t)$ und $c_{i2}(r;t)$ Lösungen der Dfgl. (2), also muß auch ihre Differenz eine Lösung dieser Gleichung sein. Für die Differenz $c_{i2} - c_{i1}$ können wir also den Lösungsansatz (8) benutzen:

$$c_{i2}(r;t) - c_{i1}(r;t) = \sum_{\nu} A_\nu \cdot \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t - t_1)} + c_2 - c_1.$$

Die A_ν werden wieder aus der Anfangsbedingung ($t = t_1$) bestimmt:

$$0 = \sum_{\nu} A_\nu \frac{1}{r} \sin \frac{\nu \pi r}{R} + c_2 - c_1$$

$$A_\nu = \frac{2R}{\pi} (c_1 - c_2) \cdot \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1}.$$

Setzt man dies in den Lösungsansatz ein, so erhält man:

$$c_{i2}(r;t) = c_{i1}(r;t) + (c_2 - c_1) \cdot \left[1 - \frac{2R}{\pi} \cdot \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t - t_1)}\right].$$

In gleicher Weise erhält man für das

3. Zeitintervall $t_2 - t_3$: Randbedingung: $c_{i3}(R;t) = c_3$.
Anfangsbedingung: $c_{i3}(r;t_2) = c_{i2}(r;t_2)$

$$c_{i3}(r;t) = c_{i2}(r;t) + (c_3 - c_2) \cdot \left[1 - \frac{2R}{\pi} \cdot \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t - t_2)}\right]$$

und allgemein

n-tes Zeitintervall $t_{n-1} - t_n$:

$$c_{in}(r;t) = c_{i(n-1)}(r;t) + (c_n - c_{n-1}) \cdot \left[1 - \frac{2R}{\pi} \cdot \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t - t_{n-1})}\right].$$

Dieser Ausdruck setzt sich also, wenn man $c_{i(n-1)}(r;t)$ in seine Summanden zerlegt, wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} c_{in}(r;t) = c_{i0} &+ (c_1 - c_{i0}) \cdot \left[1 - \frac{2R}{\pi} \cdot \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 t}\right] \\ &+ (c_2 - c_1) \cdot \left[1 - \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad t - t_1\right] \\ &+ (c_3 - c_2) \cdot \left[1 - \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad t - t_2\right] \\ &+ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \\ &+ (c_n - c_{n-1}) \cdot \left[1 - \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (t - t_{n-1})\right]. \end{aligned}$$

Beim Übergang zu unendlich kleinen Zeitintervallen ergibt sich hieraus, wenn man beachtet, daß $c_1 \equiv c_0$ wird:

$$\begin{aligned} c_i(r;t) = c_{i0} &+ (c_0 - c_{i0}) \cdot \left[1 - \frac{2R}{\pi} \cdot \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 t}\right] \\ &+ \int_0^t \frac{dc(\vartheta)}{d\vartheta} \left[1 - \frac{2R}{\pi} \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t - \vartheta)}\right] d\vartheta, \end{aligned}$$

oder umgeformt:

$$c_i(r;t) = c(t) - \frac{2R}{\pi} \sum_{\nu} \frac{1}{\nu} (-1)^{\nu+1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \sin \frac{\nu \pi r}{R} \cdot \left[(c_0 - c_{i0}) e^{-\nu^2 k^2 t} + \int_0^t e^{-\nu^2 k^2 (t - \vartheta)} \frac{dc}{d\vartheta} d\vartheta\right]. \quad (15)$$

Dieser Ausdruck genügt der Diffgl. (2) sowie den Grenzbedingungen (5) mit $c = c(t)$. Für $\frac{dc}{d\vartheta} = 0$; $c(t) = c_0$ wird der Ausdruck identisch mit dem oben bei konstanter Außenkonzentration erhaltenen, Gl. (10).

Die zur Zeit t im Korn enthaltene Gasmenge ergibt sich wieder durch Integration über die Kugel, und man erhält:

$$n(t) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot A \left\{ c(t) - (c_0 - c_{i_0}) \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} e^{-\nu^2 k^2 t} - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \int_0^t e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)} \frac{dc}{d\vartheta} d\vartheta \right\}. \quad (16)$$

Dies läßt sich durch partielle Integration noch umformen in:

$$n(t) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot A \cdot \left\{ c_{i_0} + k^2 \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \cdot \int_0^t \left[c(\vartheta) - c_{i_0} \right] e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)} d\vartheta \right\}. \quad (17)$$

Für $t = 0$ wird nach beiden Gleichungen

$$n(0) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot A \cdot c_{i_0},$$

für $t \to \infty$,

$$\frac{dc}{dt} \to 0 \quad \text{wird:} \quad n(\infty) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot A \cdot c(\infty).$$

Der durch Gl. (12) definierte Umsatzgrad wird nun:

$$\delta(t) = k^2 \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{c(\vartheta) - c_{i_0}}{c(\infty) - c_{i_0}} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)} d\vartheta. \quad (18)$$

Die Gleichungen (16) bis (18) enthalten ebenfalls die oben abgeleiteten Beziehungen (11) und (13) als Spezialfälle für konstante Außenkonzentration. Der Verlauf der Sorption hängt natürlich hier, neben der Geschwindigkeitskonstanten k^2, wesentlich von der Außenkonzentration $c(t)$ ab. Für Ad- und Desorption ergibt sich auch hier vollkommen gleichartiger Verlauf[17]).

Um einen Begriff von der Anwendung der Gl. (16) bis (18) zu geben, bringen wir hier ein für die weiteren Rechnungen wichtiges Beispiel. Die Außenkonzentration $c(t)$ nehme von $t = 0$ an zunächst geradlinig zu und bleibe dann mit ihrem Endwert c_∞ konstant (Fig. 6). Wir berechnen den Verlauf der Adsorption für verschiedene Werte von k^2 nach Gl. (18). Zur Vereinfachung nehmen wir $c_{i_0} = n(0) = 0$ an. Es ist also:

$$\frac{c(t)}{c_\infty} = \begin{cases} a \cdot t & \text{für } 0 \le t \le 1/a \\ 1 & \text{für } t \ge 1/a \end{cases}. \quad (19)$$

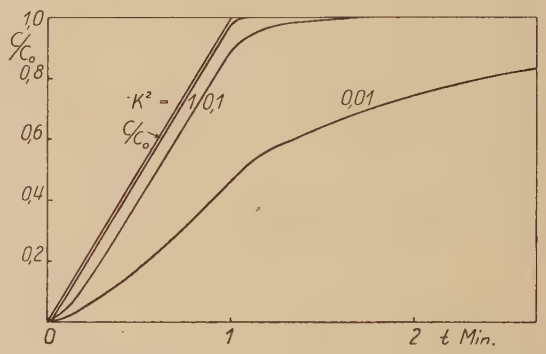


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Adsorption bei geradlinig ansteigender und dann konstant bleibender Außenkonzentration für verschiedene Werte der Sorptionsgeschwindigkeit.

Diese Werte liefern mit Gl. (18) durch Integration:

$$\delta(t) = a \cdot t - \frac{a}{k^2} \cdot \frac{6}{\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4} (1 - e^{-\nu^2 k^2 t}) \text{ für } 0 \le t \le 1/a \quad (20)$$

und

$$\delta(t) = 1 - \frac{a}{k^2} \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4} \cdot (e^{\nu^2 k^2 \cdot 1/a} - 1) \cdot e^{-\nu^2 k^2 t} \text{ für } t \ge 1/a. \quad (21)$$

Beide Kurvenäste schließen bei $t = 1/a$ mit gleicher Neigung aneinander an, wovon man sich leicht überzeugt. Fig. 6 zeigt neben dem Verlauf der Außenkonzentration drei nach (20) und (21) berechnete Kurven für $k^2 = 1$; 0,1; 0,01 sec^{-1}. Als Anstiegszeit der Außenkonzentration ist eine Minute gewählt, $1/a = 60$ sec; das entspricht etwa den in Fig. 1 dargestellten Adsorptions-

[17]) Versuche von E. Weyde, die aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußten, bestätigten dieses Ergebnis. Es wurde hierbei der Druckverlauf bei der Sorption in einem abgeschlossenen Gasvolumen registriert. Ein Ventilator sorgte für raschen Umlauf des N_2—CO_2-Gemisches durch das auf Drahtnetzen in einkörniger Schicht ausgebreitete Adsorbens, so daß an der Oberfläche aller Körner zur gleichen Zeit die gleiche Außenkonzentration herrschte. Die Adsorption begann mit schnellem Einleiten des N_2—CO_2-Gemisches in das vorher evakuierte Gefäß, die Desorption mit schnellem Ausspülen des Gleichgewichtsgemisches durch reinen N_2. Die vorläufigen Messungen ergaben, daß Ad- und Desorption praktisch gleichschnell verlaufen. Zur Bestimmung der inneren Diffusionskoeffizienten reichen die Ergebnisse allerdings noch nicht aus.

isoplanen. Die entsprechende Desorption erhält man aus Fig. 6 einfach durch Umkehrung der Ordinaten. Bei den Kurven sind drei Zonen zu unterscheiden: zunächst setzen sie mit verschwindender Tangente im Zeitnullpunkt ein und nehmen schneller zu als die Außenkonzentration; dann folgen sie dem Verlauf der Außenkonzentration in gleichbleibendem zeitlichen Abstand von

$$\frac{1}{k^2} \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4} = \frac{0{,}656}{k^2} \text{ sec} \qquad \text{(Gl. 20)}$$

und schließlich, wenn die Außenkonzentration konstant geworden ist, nähern sie sich asymptotisch dem Endwert. Die Ausbildung dieser drei Zonen hängt von dem Wert der dimensionslosen Größe

$$\frac{a}{k^2} = \frac{\text{Änderungsgeschwindigkeit der Außenkonzentr.}}{\text{Sorptionsgeschwindigkeit}}$$

ab. Ist dieser Wert klein, so ist nur die mittlere Zone ausgebildet, das Adsorptionsgleichgewicht ist praktisch eingestellt, Fig. 6 Kurve $k^2 = 1$; ist er klein, so fällt die mittlere Zone überhaupt weg, Kurve $k^2 = 0{,}01$. Der Vorteil dieser Darstellung liegt darin, daß man hiermit für eine bestimmte gemessene Isoplane aussagen kann, ob die Sorptionsgeschwindigkeit einen Einfluß auf ihre Gestalt hat, vorausgesetzt, daß man den für das Adsorbens und das Gasgemisch charakteristischen Wert von k^2 kennt und daß die Isotherme geradlinig ist.

4. Der Sorptionsverlauf im Gasstrom.

Bei alleinigem Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit im Korninnern und isothermen Verhältnissen gilt für die durchströmte Adsorberschicht folgende Stoffumsatzgleichung:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma \frac{\partial N}{\partial t}, \qquad (22)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die Zunahme des Adsorptes im Gasraum der Schichtvolumeneinheit und in der Zeiteinheit sich zusammensetzt aus der Zunahme auf Grund der Strömung und aus der Zunahme auf Grund der Sorption. Die Konzentration c im Gasraum ist in diesem Falle über den Schichtquerschnitt konstant. Auch in Längsrichtung können wir die Konzentration längs eines Korndurchmessers als konstant ansehen, da sich der Konzentrationsabfall bei der Ad- und Desorption in der Regel über sehr viele Korndurchmesser erstreckt. Jede einzelne Kornschicht unterliegt daher einer räumlich konstanten, zeitlich jedoch veränderlichen Außenkonzentration. Wir können den Ausdruck für $\frac{\partial N}{\partial t}$ bei geradliniger Isotherme also Gl. (16) entnehmen. Es ergibt sich, wenn man in (16) $c - c_{i_0} = 0$ setzt — im Innern einer Adsorberschicht tritt ja kein plötzlicher Konzentrationssprung auf — und differenziert:

$$\gamma \cdot \frac{\partial N}{\partial t} = Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot A \cdot k^2 \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{\partial c}{\partial \vartheta} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)} \, d\vartheta. \qquad (23)$$

Hierin bedeutet Z die mittlere Anzahl der Adsorbenskörner in der Schichtvolumeneinheit (ccm), es ist also $Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$ gerade der Raumanteil $(1-\zeta_K)$ der Adsorbenskörner; wir erhalten somit aus (22):

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - (1-\zeta_K) \cdot A \cdot k^2 \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{\partial c}{\partial \vartheta} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)} \, d\vartheta. \qquad (24)$$

Bei genügender Adsorptionsfähigkeit ist $\zeta_K \frac{\partial c}{\partial t}$ gegenüber den anderen Gliedern zu vernachlässigen. Von der Summe braucht man, vor allem bei längeren Schichten und größeren Zeiten, nur das erste Glied zu berücksichtigen, da dann die höheren Glieder nicht mehr viel ausmachen. Es wird dann aus (24):

$$\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -(1-\zeta_K) \cdot A k^2 \cdot e^{-k^2 t} \cdot \int_0^t \frac{\partial c}{\partial \vartheta} e^{+k^2 \vartheta} \, d\vartheta. \qquad (25)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $e^{k^2 \cdot t}$, differenziert nach t und multipliziert mit $e^{-k^2 t}$, so ergibt sich:

$$\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x \, \partial t} + k^2 \mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + (1-\zeta_K) \cdot A k^2 \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = 0. \qquad (26)$$

Wir wollen hier keine Lösung dieser Gleichung angeben, da für diesen Spezialfall keine Messungen vorliegen. Eine Dimensionsbetrachtung zeigt, daß der Konzentrationsverlauf in diesem Falle — also bei alleinigem Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit — neben den Koordinaten x und t allein von der dimensionslosen Größe $\frac{u}{k^2 \cdot x}$ abhängt, mit $u = \frac{\mathfrak{v}}{(1-\zeta_K) \cdot A}$ = Wanderungsgeschwindigkeit des Konzentrationsabfalls durch die Schicht. Diese Größe entspricht der im oben

gerechneten Beispiel auftretenden Größe $\frac{a}{k^2}$, da $\frac{u}{x}$, entsprechend a, für die zeitliche Änderungsgeschwindigkeit der Außenkonzentration an einer bestimmten Stelle x der Schicht maßgebend ist. Der Durchbruch wird daher um so flacher, je größer $\frac{u}{k^2 x}$ ist und umgekehrt.

II. Die Sorption unter dem Einfluß des Strömungsbildes in körnigen Adsorberschichten.

1. Die Strömungsformen in Füllkörperschichten ohne Adsorptionsfähigkeit.

Die Strömung in Füllkörperschichten wurde bisher ausschließlich mit indirekten Methoden: Druckabfallmessungen und Bestimmung von Wärmeübergangszahlen, untersucht[18]). Die Druckabfallmessungen ergaben, daß der Übergang von der laminaren zur turbulenten Strömungsform, gekennzeichnet durch die Änderung des Druckabfallgesetzes, sich in Füllkörpersäulen ganz allmählich vollzieht und sich über einen ganzen Bereich der Reynolds'schen Zahl erstreckt. Chilton und Colburn finden z. B. an umfangreichen eigenen und fremden Versuchsergebnissen[18]) — die eigenen Versuche wurden mit körnigem und kugeligem Füllmaterial von 3 bis 25 mm Durchmesser in einem 79 mm weiten Rohr vorgenommen — das Übergangsgebiet von $Re = 20$—100. Hierbei ist $Re = \frac{d_p \cdot u_0}{\nu}$ mit d_p = mittlerer Korndurchmesser, u_0 = lineare Strömungsgeschwindigkeit bei leergedachtem Rohr. Definiert man, wie es physikalisch sinnvoller erscheint, $R_e = \frac{d_k \cdot u}{\nu}$ mit d_k = mittlerer Kanaldurchmesser; u = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen, so dürfte $d_k \simeq {}^1/_3\, d_p$ und $u \simeq 3\, u_0$ sein, so daß die Zahlenwerte der Re sich nicht wesentlich ändern. Glaser findet an spiralig zusammengewickelten, geriffelten Blechbändern die Änderung des Druckabfallgesetzes von $Re = 60$ bis etwa 400, hierbei ist $Re = \frac{d \cdot w}{\nu}$ mit w = lineare Geschwindigkeit in den durch die Riffelung entstandenen Strömungsröhrchen, d = hydraulischer Durchmesser dieser Röhrchen.

[18]) Th. H. Chilton und A. P. Colburn, Ind. Engng. Chem. **23**, 913 (1931); H. Glaser, Z. VDI, Beih. Verfahrenstechnik **1938**, 112; H. Kraussold, ebd. **1939**, 55.

Bei der Untersuchung des Wärmeübergangs stellt Glaser fest, daß die Wärmeübergangszahlen von Luft und Stickstoff an die Riffeleinsätze mit steigendem Verhältnis d/l = hydraulischer Durchmesser zur Länge der Teilröhrchen zunehmen. Diese Tatsache wurde von anderen, bei Glaser angeführten Autoren für den Wärmeübergang an kurzen Rohren ebenfalls gefunden. Glaser deutet dieses Ergebnis durch die Strömungsform in den Teilröhrchen. Jede laminare Strömung braucht zu ihrer Ausbildung eine Anlaufstrecke, in der Einlaufstörungen und Wirbel allmählich abklingen. In einem System von hintereinandergeschalteten kurzen Rohren hat man eine Folge von Anlaufvorgängen, und die Laminarströmung wird jedesmal nur dann zur Ausbildung kommen, wenn die Einzelrohrlänge größer ist als die Anlaufstrecke. Nun nimmt die Anlaufstrecke mit dem Rohrdurchmesser und der Reynolds'schen Zahl zu[19]), mit steigender Rohrweite und Strömungsgeschwindigkeit erhalten also die Anlaufvorgänge einen immer stärkeren Anteil an der Gesamtströmung. In dem vorderen, wirbligen Teil der Anlaufstrecke ist für den Druckabfall formal das Gesetz der turbulenten Strömung: $\frac{\Delta p}{\Delta l} = \text{const.}\, Re^{1{,}75}$ bis Re^2 zu erwarten, ebenso wird hier der Wärmeübergang vom strömenden Stoff an die Rohrwand (Quertransport) besonders gut und wesentlich größer als bei ausgebildeter Laminarströmung sein. Es ist daher verständlich[20]), daß die Wärmeübergangszahlen in kurzen Rohren mit steigendem Verhältnis d/l sowie auch mit der Strömungsgeschwindigkeit zunehmen, was ebenfalls von Glaser festgestellt wurde.

Wendet man nun diese Schlußweise auf den Druckabfall an, so müßte sich die Änderung des Druckabfallgesetzes zum Gesetz der turbulenten Strömung mit steigendem d/l nach kleineren Reynolds'schen Zahlen verschieben. Außerdem müßte sich diese Änderung in den Kurven für die Wärmeübergangszahlen bemerkbar machen. Die erste Erscheinung ist aus den Messungen Glaser's nicht sicher zu erkennen, die zweite fehlt jedoch vollkommen. Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahlen von dem Verhältnis d/l und von der Strömungsgeschwindigkeit ist bereits bei den kleinsten Werten von $Re = 12$ vorhanden, bei denen die Druckabfallkurve noch nichts von einer Änderung der Neigung bemerken läßt;

[19]) In glatten geraden Rohren gilt $l_a = 0{,}029 \cdot d \cdot Re$.

[20]) Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die thermische Anlaufstrecke größer ist als die hydrodynamische.

und anderseits verlaufen die Kurven für die Wärmeübergangszahlen in dem Gebiet der Änderung des Druckabfallgesetzes ($Re = 60$—400) vollkommen glatt und ohne bedeutende Krümmung[21]).

Es ergibt sich somit, daß man den Druckabfallmessungen bei der Beurteilung des Strömungsbildes in Füllkörperschichten keine zu große Bedeutung beilegen darf. Die Transportvorgänge im Strömungsraum sind, wie auch ohne weiteres einleuchtet, ein wesentlich empfindlicheres Kennzeichen und werden bereits bei viel geringeren Reynolds'schen Zahlen von Störungen der Laminarströmung beeinflußt als das Druckabfallgesetz.

Zur Klärung der Transportvorgänge im Strömungsraum bei der Sorption müssen wir uns nun etwas eingehender mit dem Strömungsbild befassen. Wir benutzen hierzu die ausgezeichneten Strömungsaufnahmen in Prandtl-Tietjens „Hydro- und Aeromechanik"[22]), von denen wir in den Fig. 7—9 einige bringen. Diese Aufnahmen sind an ebenen Flüssigkeitsströmungen um zylindrische Körper gewonnen, das Wesentliche läßt sich jedoch ohne weiteres auf die Strömung in Füllkörperschichten übertragen. In Fig. 7 sieht man sehr deutlich, wie die Reibungsgrenzschicht auf der Rückseite eines umströmten Körpers angehäuft wird, sich weiterhin im Gebiet des Druckanstiegs durch Rückströmung von der festen Oberfläche löst und in einzelne Wirbel zerfällt. Nun begünstigen die in Strömungsrichtung liegenden Seitenflächen der Adsorbenskörner durch Höcker und Kanten wesentlich die Anhäufung und Ablösung der Grenzschicht und damit die Wirbelbildung. Man erkennt somit hieraus bereits den u. U. bestimmenden Einfluß des Strömungsbildes auf den Konzentrationsabfall längs der Adsorberschicht. Fig. 8 und 9 zeigen die Umströmung eines freistehenden Zylinders bzw. einer Platte. Die Form technischer Aktivkohlekörner, flache bis längliche Zylinder, liegt je nach Lagerung zwischen beiden. Das Wesentliche sind hierbei die beiden gegeneinander rotierenden Nachlaufwirbel, die bis zu verhältnismäßig großen Reynolds'schen Zahlen ($Re = 100$—200) an der Rückseite der umströmten Körper haften.

Denken wir uns nun nach Art der Fig. 8 und 9 mehrere Adsorbenskörner in Strömungsrichtung hintereinander gelegt, so wird die Grenzschicht-

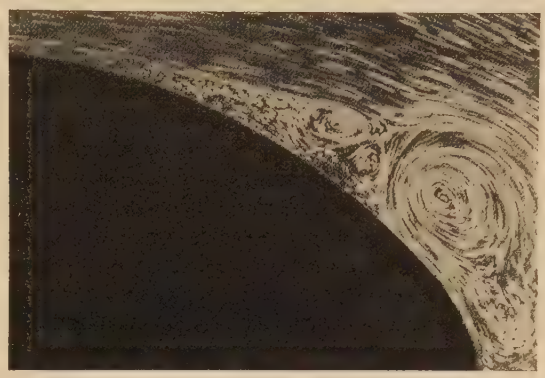


Fig. 7. Grenzschicht-Anhäufung und -Ablösung und Wirbelbildung an der Rückseite eines umströmten Körpers; Prandtl-Tietjens, Tafel 14, Abb. 33.

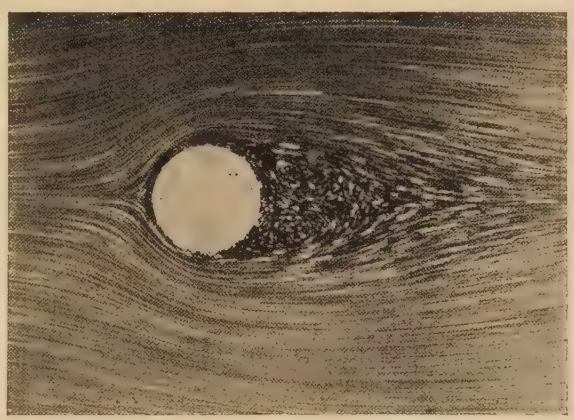


Fig. 8. Ebene Strömung um einen freistehenden Zylinder bei $Re = \frac{w \cdot d}{\nu} = 9$.
(Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik, Bd. II, Berlin 1931, Tafel 23, Abb. 58).

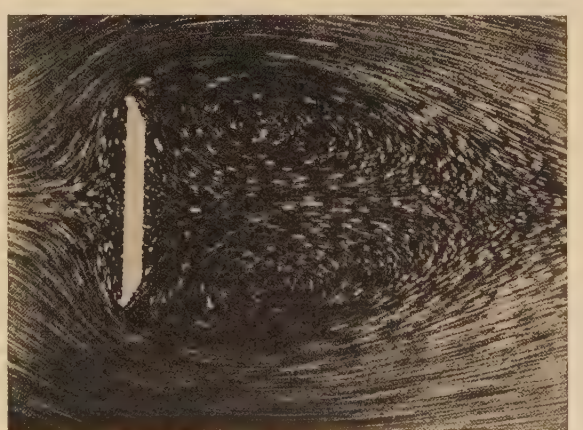


Fig. 9. Ebene Strömung um quergestellte Platte bei $Re = \frac{w \cdot d}{\nu} = 10$.
(Prandtl-Tietjens, Tafel 25, Abb. 62.)

[21]) Auf diese Erscheinung weist bereits H. Kraussold, a. a. O. S. 56 hin.
[22]) Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik, II. Bd (Berlin 1931).

ablösung an den einzelnen Körnern durch mehr oder weniger große Wirbelchen die Kornzwischenräume von der Hauptströmung abriegeln und dort zahlreiche, transporthemmende Totwassergebiete schaffen. Liegen senkrecht zur Strömungsrichtung mehrere Körner nebeneinander, so wirkt jeder Kornzwischenraum wie ein Diffusor, die Strömung tritt unter Strahlbildung zwischen den Körnern durch und die Rückseiten der Körner werden durch Totwasser und Wirbelgebiete abgeschirmt.

Aus diesen Elementen kann man nun das gesamte Strömungsbild in einer Adsorberschicht ohne weiteres zusammenbauen. Es kommen noch die schräg zur Schichtachse liegenden Kornzwischenräume hinzu, die teils von der Hauptströmung unter Strahlbildung durchflossen, teils von benachbarten Körnern durch Grenzschichtablösung abgeriegelt werden. Das Gesamtbild kann im Sinne von Glaser sehr wohl als eine unaufhörliche Folge von Anlaufvorgängen angesehen werden, die jedoch durch das Auftreten immer neuer Störungen nie zur Ausbildung der an sich stabileren Laminarströmung führen. Wesentlich für die Transportvorgänge bei der Sorption sind 1. die Zahl der langsam oder gar nicht durchströmten Seitenkanäle, d. h. die Stärke der Ausspülverzweigung; 2. die transportfördernden Wirbelgebiete, die bis zu Reynolds'schen Zahlen über 100 an ihrem Entstehungsort haften bleiben und so ein im großen ganzen stationäres Strömungsbild erzeugen[23]). Wie schon in der Einleitung ausgeführt, ist für den Einfluß des Quertransports auf den Konzentrationsabfall längs der Schicht die Stärke der Ausspülverzweigung maßgebend, während für den Einfluß des Längstransports die durchmischenden Wirbelgebiete in Frage kommen.

2. Ad- und desorbierende Füllkörperschichten; Absaugung und Verstärkung der Reibungsgrenzschicht.

Das für Füllkörperschichten allgemein entworfene Strömungsbild erfährt nun durch die Tatsache der Ad- und Desorption eines Teiles der Stromsubstanz am festen Körper eine wesentliche Änderung. Betrachten wir zunächst den Massentransport vom Strömungskern ins Korninnere. Während der Adsorption wandert dauernd Adsorpt aus der Grenzschicht ins Korninnere ab, die Grenzschichtdicke wird dadurch verringert. Zum Ausgleich des Verlustes diffundiert aus dem Strömungskern dauernd Adsorpt in die Grenzschicht nach, ohne daß diese jedoch hierdurch wieder verstärkt wird; denn eine solche Verstärkung kann nur durch Teilchen mit der Strömungsgeschwindigkeit 0 hervorgerufen werden. Die Verringerung der Grenzschicht entspricht also der insgesamt im festen Körper aufgenommenen Adsorptmenge, nicht etwa nur dem Anteil des Adsorpts an der Grenzschicht, der entsprechend dem kleinen Partialdruck nur gering ist; in unseren Versuchen im Mittel 7 Vol.-Proz. Noch klarer werden die Verhältnisse bei der Betrachtung des Impulstransportes. Während der Adsorption werden von der Kornoberfläche dauernd Adsorptteilchen mit dem Impuls 0 weggenommen. Für jedes aus dem Strömungskern an die Grenzschicht nachgelieferte und somit abgebremste Adsorptteilchen muß aber ein Teilchen des nicht adsorbierbaren Grenzschichtbestandteils, in unserem Falle Stickstoff, entsprechend beschleunigt werden. Es steht somit zur Grenzschichtbeschleunigung der Impuls des insgesamt adsorbierten Gases zur Verfügung, was in bezug auf die Grenzschichtdicke wieder zum obigen Ergebnis führt.

Bei der Desorption liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Hier tritt die gesamte desorbierte Gasmenge mit dem Impuls 0 in die Grenzschicht ein und verstärkt sie.

Die Fig. 10 und 11 zeigen nun, wie die Strömung in einem Diffusor durch Grenzschichtabsaugung beeinflußt werden kann. Für diese Strömungsaufnahmen gilt dasselbe, was oben bereits für die Fig. 8—10 gesagt wurde[24]), wir können uns auch hier die beiden Diffusorwände als die Flanken zweier Adsorbenskörner vorstellen. Ohne Absaugung (Fig. 10) geht die Strömung als Strahl zwischen strömungsfreien Staugebieten und Wirbeln lediglich durch die Diffusormitte, mit Grenzschichtabsaugung (Fig. 11) legt sie sich den Diffusorflanken vollständig an. Es ist hier die Ursache für das Abreißen der Strömung vom festen Körper und für die Wirbelbildung, die Grenzschicht nämlich, weitgehend beseitigt. So ergibt sich das Bild einer vollkommenen Potentialströmung — Stromrichtung von links nach rechts! — das dem gewöhnlichen „hydraulischen Gefühl" direkt widerspricht.

Die beiden Figuren zeigen außerordentlich klar die Unterschiede in den Transportverhältnissen, die bei Ad- und Desorption zu erwarten

[23]) Bei unseren Sorptionsmessungen liegen die Reynolds'schen Zahlen, definiert als $\frac{v \cdot 2R}{\xi_K \cdot \nu}$ (mit $\xi_K = 0{,}3$) zwischen 1,5 und 40.

[24]) Auch diese Aufnahmen sind aus Prandtl-Tietjens, „Hydro- und Aeromechanik II" (Berlin 1931) entnommen.

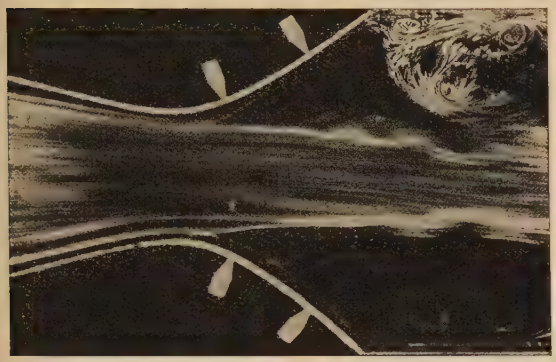


Fig. 10. Strömung in einem sich stark erweiternden Kanal; Prandtl-Tietjens, Tafel 15, Abb. 36.

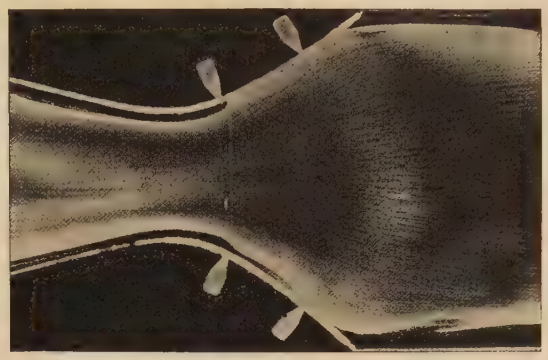


Fig. 11. Absaugen der Grenzschicht an beiden Kanalwänden (Strömung wie bisher von links nach rechts). Prandtl-Tietjens, Tafel 15, Abb. 38.

sind. Ohne Grenzschichtabsaugung (Fig. 10) ist die Längsdurchmischung infolge der Wirbel groß, die Ausspülverzweigung infolge der Strahlbildung gering, mit Grenzschichtabsaugung (Fig. 11) ist es gerade umgekehrt. Im Strömungsbild der gesamten Adsorberschicht werden bei der Adsorption längsmischende Wirbel wesentlich seltener auftreten als bei der Desorption. Gleichzeitig werden Kornzwischenräume, die bei der Desorption durch Wirbel abgeriegelt sind, bei der Adsorption von der Hauptströmung weitgehend ausgespült werden können. Es erschließen sich bei der Adsorption überhaupt ganz neue Strömungswege, die bei der Desorption durch Totwasser verstopft sind. Es werden somit durch die Adsorption die Ausspülverzweigung wesentlich gefördert, die Längsdurchmischung unterdrückt. Die Desorption dagegen fördert die Wirbelbildung und unterdrückt durch Strahlablösung die Stromverzweigung. Es ist daher infolge des verschiedenen Strömungsbildes bei der Adsorption ein steilerer Konzentrationsabfall — steilere Isochronen und Isoplanen — zu erwarten als bei der Desorption.

Es fragt sich allerdings, ob die in der Zeiteinheit ad- bzw. desorbierten Gasmengen groß genug sind, um die geschilderten Unterschiede im Strömungsbild in genügendem Maße hervorzurufen. Bei der in Fig. 1 dargestellten Messung wurde z. B. während der Adsorptionsperiode von jeder Kornschicht des Adsorbers nur 1—2 Promille des durchgehenden Gasstroms aufgenommen. Messungen von J. Ackeret[25]) über Grenzschichtabsaugung an Diffusoren mit Kreisquerschnitt bei $Re \simeq 10^4$ ergaben Absaugmengen von einigen Prozent der durchgehenden Strömung, um solche Verhältnisse herzustellen, wie sie etwa in Fig. 11 dargestellt sind. Ebenso fand O. Schrenk[26]) bei Kugeln und $Re \simeq 10^5$ Absaugmengen von einigen Prozent der durch den Kugelquerschnitt gedachten Strömung, um den Widerstand der Kugel auf etwa die Hälfte herabzudrücken. Diese Absaugmengen sind um rund eine Zehnerpotenz größer als die in unseren Adsorptionsversuchen. Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Bei den Versuchen von Schrenk und Ackeret wurde die Grenzschicht an den Stellen abgesaugt, wo sie sich normalerweise loslöst; es mußte auf diese Weise die ganze bereits gebildete Grenzschicht und bei Schrenk z. T. auch bereits vorhandenes Totwasser abgesaugt werden. Bei der Adsorption wird dagegen an allen Stellen der Kornoberfläche gleichmäßig abgesaugt, so daß bereits die Entstehung und Anhäufung der Grenzschicht behindert wird.

2. Ackeret stellte fest, daß der Wirkungsgrad der Absaugung um so größer ist, je ungünstiger die Diffusoren strömungstechnisch gebaut sind. Bei den sehr ungünstigen Strömungsverhältnissen in einer Adsorberschicht dürfte demnach auch geringe Absaugung merkliche Wirkungen erzielen.

3. Nach den Ergebnissen von Schrenk ist die Verminderung des Widerstandes durch eine bestimmte Absaugmenge bei der kritischen Reynolds'schen Zahl der Kugel am größten, mit größeren Re und auch mit kleineren nimmt der Wirkungsgrad derselben Absaugmenge stark ab. Die Strömungsformen scheinen daher, was auch ohne weiteres einleuchtet, gerade in labilen Zuständen für Grenzschichtabsaugung besonders empfindlich zu sein. Bedenkt man nun, daß im Adsorber eine Folge von Anlaufströmungen vorliegt, die gegenüber der Laminarströmung labil

[25]) J. Ackeret, Z. VDI **70**, 1153 (1926).

[26]) O. Schrenk, Z. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt **17**, 366 (1926) sowie Luftfahrtforschung **1928**, 49 (Tragflügel mit Grenzschichtabsaugung).

sind — beim Aufhören der Störungen würde sich der Zustand in jedem Falle auf die Laminarströmung einspielen — so erscheint eine starke Beeinflussung des Strömungsbildes auch durch geringe Absaugung verständlich.

4. Es ist nicht ohne weiteres zu übersehen, welchen Einfluß die Änderung der *Re* von 10^4 bis 10^5 auf 1—100 auf den Wirkungsgrad der Absaugung hat. Eine Theorie der Grenzschichtabsaugung bei laminarer Strömung ist unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht worden. Die Theorie für turbulente Grenzschichten (J. Ackeret, a. a. O., S. 1157) ergibt für die Absaugmengen jedenfalls wesentlich geringere Zahlen, als sie von Ackeret und Schrenk experimentell gefunden wurden.

Trotz der geringen Absaugmengen halten wir daher daran fest, daß die bei geradliniger Isotherme gefundenen Unterschiede im Konzentrationsabfall bei Ad- und Desorption — Beispiel Fig. 1 — auf den geschilderten Unterschieden im Strömungsbild beruhen. Wie aus den weiter unten mitgeteilten umfangreichen Versuchsergebnissen hervorgeht, scheint überdies keine andere Deutung möglich.

3. Die vollständige mathematische Formulierung des Sorptionsvorganges im Gasstrom bei geradliniger Isotherme.

Im allgemeinsten Fall hätten wir drei Differentialgleichungen zu berücksichtigen: die Wärmebilanzgleichung, die Stoffumsatzgleichung und die Strömungsgleichung. Da wir unsere Versuchsanordnung für isothermes Arbeiten eingerichtet haben, fällt die Wärmebilanzgleichung fort. Die besonderen, durch die Strömungsformen hervorgerufenen Transportvorgänge, die für den Verlauf der Sorption wichtig sind, haben wir in den vorhergehenden Abschnitten an Hand experimenteller Ergebnisse herausgearbeitet, so daß wir auch die Strömungsgleichung nicht weiter zu berücksichtigen brauchen. Es bleibt somit nur die Stoffumsatzgleichung, in der wir die Transportvorgänge im Gasstrom durch besondere Glieder berücksichtigen können. Die Stoffumsatzgleichung lautet, vgl. (22):

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma \cdot \frac{\partial N}{\partial t} + f_a + f_w + \xi_K \cdot D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{27}$$

Die linke Seite bedeutet wie früher die Zunahme des Adsorptes im Gasraum der Schichtvolumeneinheit in der Zeiteinheit. Auf der rechten Seite tritt jetzt jedoch noch der Konzentrationsausgleich zwischen verschieden schnell durchströmten Kanälen desselben Schichtquerschnitts f_a hinzu sowie der Konzentrationsausgleich in Längsrichtung auf Grund der Wirbeldurchmischung f_w und auf Grund der gewöhnlichen Diffusion $\xi_K \cdot D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. Als Schichtvolumeneinheit nehmen wir den Kubikzentimeter, rechnen also mit der Verteilung von Kanalraum und Kornraum, wie er in einem ccm im Mittel angetroffen wird. Die Konzentration c im Kanalraum nehmen wir auch hier über den Schichtquerschnitt konstant an, es soll also auch f_a ebenso wie f_w nur von x und t abhängen. Über die verschiedenen Konzentrationen im Kanalraum an verschiedenen Stellen eines Schichtquerschnitts, hervorgerufen durch mangelnde Ausspülverzweigung des Trägergasstroms, wird also gemittelt. Will man diese Konzentrationsunterschiede mit in die Rechnung hineinnehmen, also c als Funktion des Ortes im Schichtquerschnitt ansehen, so kann man die Vorgänge in der Adsorberschicht nicht mehr durch eine Differentialgleichung beschreiben, sondern muß für den Kanalraum und für die feste Phase zwei Gleichungen aufstellen, die durch äußerst komplizierte Grenzbedingungen miteinander zusammenhängen. Außerdem geben unsere Messungen stets den Mittelwert der Konzentration über den Schichtquerschnitt.

Somit können wir das Glied f_a in Gl. (27) auch nicht mehr als Querdiffusion ansetzen — denn c ist ja über den Querschnitt konstant angenommen — sondern müssen es gemäß seiner Wirkung auf den Konzentrationsabfall längs der Schicht berücksichtigen. Hierauf wirkt es ja als Verflachung infolge mangelnder Ausspülverzweigung, also genau so wie eine scheinbare, zusätzliche Längsdurchmischung. Wir führen daher für f_a den Ausdruck $\xi_K \cdot D_a \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ ein, worin D_a einen Längsmischungskoeffizienten darstellt, natürlich auch ein Mittelwert über den Schichtquerschnitt. Die tatsächliche Längsdurchmischung auf Grund der Wirbel setzen wir ebenso an, definieren also:

$$f_w = \xi_K \cdot D_w \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Gl. (27) erhält somit die Form:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma \cdot \frac{\partial N}{\partial t} + \mu\, \xi_K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{28}$$

mit

$$\mu = D_a + D_w + D. \tag{29}$$

Es wird kaum möglich sein, D_a und D_w experimentell zu trennen, aber für die Größenordnung von μ ist Gl. (29) natürlich wichtig.

Den Ausdruck für die Sorptionsgeschwindigkeit entnehmen wir wieder wie früher Gl. (16) und erhalten:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \mu \cdot \xi_K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - (1-\xi_K) \cdot A \cdot k^2 \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{\partial c}{\partial \vartheta} \cdot e^{-\nu^2 k^2 (t-\vartheta)}\, d\vartheta. \qquad (30)$$

Diese Gleichung enthält alle Einflüsse — Strömungsformen und Sorptionsgeschwindigkeit — auf die Ausbildung des Konzentrationsabfalls $c\,(x;t)$ längs der Schicht bei geradliniger Adsorptionsisotherme. Wir wollen hier eine Lösung für große Werte von k^2 angeben, die wir weiter unten bei der Berechnung unserer Messungen brauchen. Für große Werte von k^2 ändert sich die e-Funktion so stark mit der Zeit, daß man $\frac{\partial c}{\partial t}$ dagegen als zeitunabhängig ansehen und vor das Integral ziehen kann. Das Integral erhält dann den Wert $\frac{1}{\nu^2 k^2}$, und aus (30) folgt:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \mu \xi_K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - (1-\zeta_K) \cdot A \cdot \frac{\partial c}{\partial t}. \qquad (31)$$

Dasselbe erhält man aus (28), wenn man dort für N die Gleichgewichtsbeladung einsetzt. Die Sorptionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle so groß gegenüber der Änderungsgeschwindigkeit der Außenkonzentration, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht immer einstellen kann. Mit den Grenzbedingungen:

Adsorption	Desorption		
$c = 0$	$c = c_0$	für $t = 0;\ x > 0$	(32)
$c = c_0$	$c = 0$	für $x = 0;\ 0 \leq t \leq \infty$	

erhält man aus (31) für die Adsorption[27]):

$$c/c_0 = {}^1/_2 \left[1 - \psi\left(\frac{x-ut}{2\sqrt{m \cdot t}}\right)\right] \qquad (33)$$

und für die Desorption:

$$c/c_0 = {}^1/_2 \left[1 + \psi\left(\frac{x-ut}{2\sqrt{m \cdot t}}\right)\right]. \qquad (34)$$

Hierin bedeuten:

$$u = \frac{v}{\zeta_K + (1-\zeta_K) \cdot A} \qquad (35)$$

die Strömungsgeschwindigkeit, bezogen auf die gesamte Aufnahmefähigkeit der Adsorberschicht,

$$m = \frac{\mu \cdot \xi_K}{\zeta_K + (1-\zeta_K) \cdot A} \qquad (36)$$

die gesamte Längsdurchmischung bezogen auf die Aufnahmefähigkeit der Schicht;

$$\psi(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^Z e^{-\xi^2}\, d\xi$$

das Gauss'sche Fehlerintegral.

[27]) Der Lösungsgang ist in D I S. 307 angegeben.

Gl. (33) und (34) sind Lösungen von (31) und (32) für $\frac{x+ut}{2\sqrt{mt}} \geq 3$, gelten also von einer im allgemeinen sehr kurzen Anlaufstrecke der Adsorberschicht ab. Diese Beziehungen enthalten in $x - ut$ den Vorschub des Konzentrationsabfalls durch die Schicht, der bei Ad- und Desorption naturgemäß gleich schnell erfolgt, und in $\sqrt{m \cdot t}$ die Verflachung dieses Konzentrationsabfalls auf seinem Wege durch die Schicht, die bei der Desorption mit größeren m-Werten stärker auftritt als bei der Adsorption.

Außer von x und t hängt der Konzentrationsverlauf nach Gl. (33) und (34) noch von der Kenngröße:

$$\frac{\mu}{u \cdot x} \cdot \frac{\xi_K}{\zeta_K + (1-\zeta_K) A}$$

ab, wie eine Dimensionsbetrachtung zeigt. Der Durchbruch erfolgt um so steiler, je kleiner dieser Parameter ist.

4. Deutung der Meßergebnisse und Prüfung der Theorie.

a) Der innere Diffusionskoeffizient. Bei geradliniger Isotherme hängt die Ausbildung des Konzentrationsabfalls längs der Schicht gemäß (30) von zwei Transportgrößen ab: von der Längsmischungszahl μ und von der Konstanten k^2 für die Sorptionsgeschwindigkeit, vgl. auch Fig. 6. In k^2 geht als bisher unbekannte Größe nach (9) der innere Diffusionskoeffizient D_i ein. Um die Größenordnung von k^2 zu bestimmen, haben wir die inneren Diffusionskoeffizienten an mehreren Kohlekörnern direkt gemessen.

Fig. 12 zeigt den wesentlichen Teil der Apparatur. Das Kohlekorn von der Gestalt eines flachen Zylinders war am Ende des Glasrohres g_1 so eingekittet, daß die beiden Basisflächen freiblieben, also Diffusionsrichtung in Fig. 3 von oben nach unten. Durch die Glasrohre g_2 bzw. g_3, die beide bis 1 mm an das Korn herangeführt waren, strömte reiner N_2 mit 0,1 ccm NTP/sec bzw. reines CO_2 mit 1,0 ccm NTP/sec. Der N_2-Strom wurde durch Ätzkali von CO_2 und Feuchtigkeit befreit, der CO_2-Strom durch ein Chlorkalziumrohr getrocknet. Mittels einer empfindlichen Drucklibelle wurde während der Messungen der Absolutdruck zu beiden Seiten des Korns genau gleich gehalten[28]). Aus dem entweichenden Stickstoffstrom

[28]) Der Druckabfall von der Kornoberfläche bis zur Libelle wurde berücksichtigt.

wurde das Kohlendioxyd mit flüssiger Luft ausgefroren und durch Druckmessung bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Gleichung

$$\frac{n}{t} = D_i \cdot F \cdot \frac{c}{d}$$

berechnet. Hierin bedeuten n die gefundene CO_2-Menge in ccm NTP; t die Diffusionszeit in sec; F und d den Querschnitt und die Dicke des betreffenden zylindrischen Korns; c die Konzentration des CO_2-Stroms auf Normalbedingungen umgerechnet, also ccm NTP/ccm. Bei dieser Berechnungsweise sollte D_i, falls gewöhnliche Diffusion im Stickstoff vorliegt, mit $T^{3/2}$ temperaturabhängig sein.

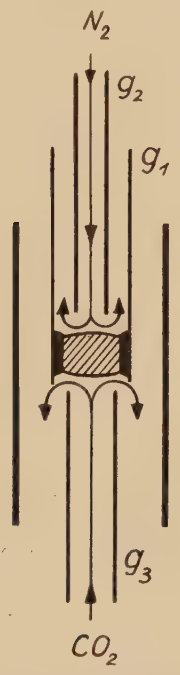


Fig. 12. Kornfassung und Führung der Gasströme bei der Messung des inneren Diffusionskoeffizienten in Adsorbenskörnern.

Tabelle II gibt die an je zwei Körnern der Kohle A und der Kohle S erhaltenen D_i-Werte. Die Werte sind in der Reihenfolge tabelliert, in der sie gemessen wurden. Ein Einfluß der Vorbehandlung — Messung gleich nach Einbau des Korns oder nach mehrstündigem Evakuieren bei 25 oder 100° C bei wenigen Zehntel mm Druck — konnte nicht festgestellt werden. Ebenso prüften wir den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit, den Einfluß eines geringen Überdrucks an einer Seite des Korns und den Einfluß der CO_2-Konzentration (siehe Tabelle II).

Die Werte der inneren Diffusionskoeffizienten sind bei den verschiedenen Körnern einer Kohle von derselben Größenordnung und i. a. auch bei ein wenig veränderten Versuchsbedingungen gut

Tabelle II. Meßergebnisse für den inneren Diffusionskoeffizienten D_i qcm/sec von CO_2 bei 25° und 100° C an vier Kohlekörnern.

KA I		KA II		KS I		KS II
25°	100°	25°	100°	25°	100°	25°
0,0017		0,0023		0,0070		0,0060
0,0022[1]			0,0022		0,0068	0,0057
0,0025[2]			0,0022		0,0060	0,0053
	0,0026	0,0025				0,0049
0,0024		0,0022[3]				0,0048
	0,0026	0,0021				0,0045
		0,0021				
		0,0020[4]				

[1]) Doppelte Strömungsgeschwindigkeit des N_2 und CO_2.

[2]) 0,5 mm Hg Überdruck auf der CO_2-Seite des Kohlekorns.

[3]) Nach Beendigung der Messungen an KS II neu eingebaut.

[4]) 13,4proz. CO_2—N_2-Gemisch (100,5 mm CO_2) gegen reinen N_2.

reproduzierbar. In einem Falle, Korn KS II, nehmen die Werte mit steigender Versuchsdauer stetig ab. Dieser Effekt ist ungeklärt.

Der Temperaturfaktor ist in keinem Falle $\left(\frac{373}{298}\right)^{3/2} = 1{,}4$, sondern überall kleiner, gelegentlich sogar < 1. Dies deutet, wie schon erwähnt wurde, auf das Mitwirken von Oberflächendiffusion in engen Kanälen zwischen den Makroporen hin. Die Oberflächendiffusion nimmt nämlich mit steigender Temperatur ab, da ihre Aktivierungswärme von der Adsorptionswärme überkompensiert wird[29]).

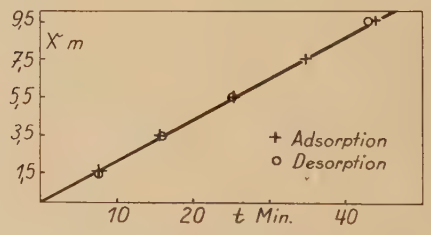


Fig. 13. Das Vorrücken des Halbwertspunktes der in Fig. 1 dargestellten Isoplanen.

Abgesehen von diesen Nebeneffekten, die wir noch näher untersuchen wollen, hat der innere Diffusionskoeffizient der Kohle A jedenfalls die Größenordnung 0,002 qcm · sec^{-1} und der Kohle S

[29]) Die Kleinheit der D_i-Werte deutet ebenfalls auf die Mitwirkung enger Verbindungskanäle bei der inneren Diffusion hin. Die Bestimmung der D_i-Werte bei verschiedenen Temperaturen und Adsorpt-Partialdrucken bietet offenbar eine Möglichkeit, die Oberflächendiffusion an porösen Adsorbenzien zu messen. Wir haben vor, diese Methode auszubauen.

0,0065 qcm · sec^{-1} [30]). Für k^2 erhält man nun nach Gl. (9) mit den in Tabelle IV angegebenen A-Werten bei 100° C für Kohle S: $k^2 = 0{,}3$ sec^{-1}; für KA: $k^2 = 0{,}1$ sec^{-1}. Die Kohle A entspricht also dem in Teil I berechneten Beispiel (Fig. 6) Kurve $k^2 = 0{,}1$, während die entsprechende Kurve für KS erheblich darüber liegt. Die Sorptionsgeschwindigkeit der Kohle S kann daher auf die Form der gemessenen Isoplanen (Fig. 1) nur geringen Einfluß haben, lediglich in der Nähe der Sättigung $c/c_0 \to 1$ wird er sich bei den Adsorptionskurven bemerkbar machen.

b) Die Isoplanen mit Kohle S bei 100° C. Die Form dieser Isoplanen (Fig. 1) wird also im wesentlichen von der Längsdurchmischung bestimmt. Wir können daher hier die für diesen Fall abgeleiteten Gl. (33) und (34) anwenden. Eine wichtige Eigenschaft der Gleichungen wie der Kurven fällt sofort auf: der Halbwertspunkt wandert bei Ad- und Desorption mit derselben konstanten Geschwindigkeit durch die Schicht, aus (33) und (34) ergibt sich mit $c/c_0 = 1/2$ $x_{0,5} = u \cdot t$. Die Geschwindigkeit u, Gl. (35), ist also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Halbwertspunktes. In Fig. 13 ist diese Beziehung mit den Werten der Fig. 1 und 2 im x—t-Diagramm dargestellt [31]). Man erhält hieraus:

$$u = 0{,}364 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Mit diesem Wert für u ergibt die Prüfung der Gl. (33) und (34) an den ersten Kurven der Fig. 1:

Tabelle III.

c/c_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	
$\sqrt{m}$	0,20	0,23	0,23	0,24	0,24	0,23	0,27	0,32	Fig. 1 Kurve I Adsorption
$\sqrt{m}$	0,71	0,74	0,77	0,74	0,76	0,76	0,73	0,66	Fig. 1 Kurve I Desorption

Mittelwerte: $\sqrt{m} = 0{,}23$ bei der Adsorption,
$= 0{,}75$ bei der Desorption.

Bei der Beurteilung dieser Zahlen muß man berücksichtigen, daß sie wegen der Steilheit der Isoplanen auf kleine Zeitfehler äußerst empfindlich sind; so bewirkt z. B. ein Fehler von nur 1 sec in der Zeitbestimmung der c/c_0-Werte eine Abweichung der $\sqrt{m}$-Werte von im Mittel 0,02. Daher sind die $\sqrt{m}$-Werte bei der Adsorption bis $c/c_0 = 0{,}8$ als gut konstant anzusehen. Das Ansteigen dieser Werte bei höheren Konzentrationen deutet darauf hin, daß in der Nähe der Sättigung die dort geringe Sorptionsgeschwindigkeit eine zusätzliche Verflachung der Isoplane bewirkt, vgl. Fig. 6. Bei der Desorption sind die $\sqrt{m}$-Werte durchweg konstant, hier hat die Sorptionsgeschwindigkeit keinen Einfluß mehr.

Berechnet man in analoger Weise die $\sqrt{m}$-Werte der folgenden Kurven der Fig. 1, so nehmen sie bei der Adsorption mit steigender Schichtlänge ab, bei der Desorption dagegen zu. Eine Vorstellung von der Größe der Abweichungen vermittelt Fig. 14, wo die letzten Kurven der Fig. 1 und zum Vergleich die nach Gl. (33) und (34) mit den mittleren $\sqrt{m}$-Werten der Tabelle III berechneten eingezeichnet sind. Für diese Abweichungen sind grundsätzlich zwei Erklärungen zu geben:

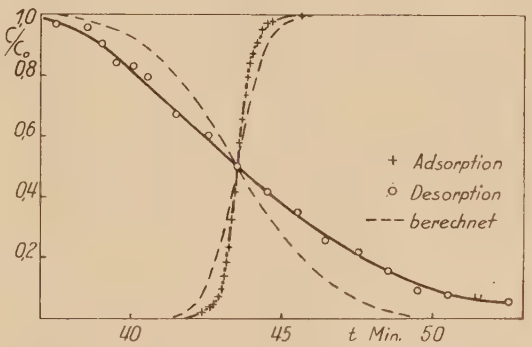


Fig. 14. Die am Schichtende aufgenommenen Isoplanen der Fig. 1 im Vergleich mit den aus Gl. (33) und (34) mit den Konstanten der Tabelle III berechneten Kurven.

1. Die Isotherme der Kohle S bei 100° C ist noch nicht vollkommen geradlinig, wie Fig. 15 zeigt, die Neigung bei 100 mm ist um 8 Proz. geringer als im Nullpunkt (bei 0° C dagegen um 80 Proz.). Zu noch höheren Temperaturen überzugehen, schien uns wegen der dann noch geringeren Adsorptionsfähigkeit nicht ratsam. Die Isothermenkrümmung bewirkt, wie in Teil III auseinandergesetzt wird, bei der Adsorption

[30]) Der gewöhnliche Diffusionskoeffizient von CO_2 in N_2 bei 0° C und 1 Atm. beträgt $\simeq 0{,}14$ qcm · sec^{-1}.

[31]) Daß bei den in Abhandlung D II veröffentlichten Kurven die Halbwertspunkte bei Ad- und Desorption nicht immer zusammenfallen, hat seinen Grund in Einlaufstörungen; die Fig. 1 und 13 zeigen eindeutig die Gültigkeit dieser Beziehung.

eine Aufsteilung der Isoplanen, bei der Desorption eine Verflachung, also gerade die Abweichung, die in Fig. 14 auftritt. Auch die Größenordnung dieser Abweichungen stimmt mit der aus der Isothermenkrümmung berechenbaren überein: die hohen Konzentrationen $c/c_0 \simeq 0{,}9$ schieben sich bei der Desorption mit einer um rund 8 Proz. größeren Geschwindigkeit durch die Schicht als die geringeren $c/c_0 \simeq 0{,}1$. Auf die Adsorptionsisoplanen kann sich dieser Effekt nicht voll auswirken, da die Aufsteilung von der Längsdurchmischung immer wieder herabgesetzt wird. Die Isothermenkrümmung macht sich natürlich auch

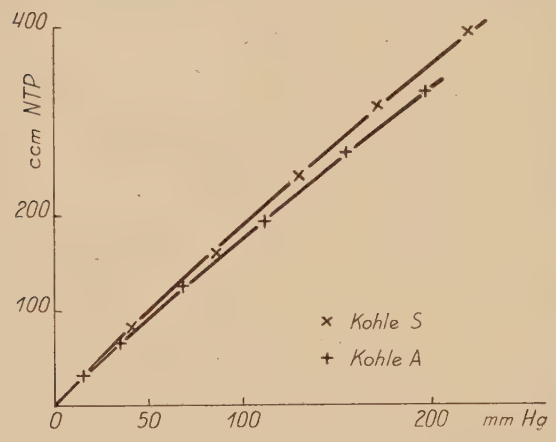


Fig. 15. CO_2-Isothermen von 124 g Kohle S und 120 g Kohle A bei 100° C. Vom Adsorbens einschließlich des Porenraumes aufgenommene Gasmenge in ccm NTP.

bereits in der ersten Desorptionskurve der Fig. 1 bemerkbar, es muß daher, wie eine Korrektionsrechnung ergibt[32]), der in Tabelle III gefundene $\sqrt{m}$-Wert auf 0,64 erniedrigt werden.

2. Bei der Ableitung der Gl.(33) und (34) wurde der Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit in der ganzen Adsorberschicht vernachlässigt. Am Anfang der Schicht, bei der ersten Verflachung der im ankommenden Gasstrom sehr steilen Konzentrationsstufe spielt aber die Sorptionsgeschwindigkeit offenbar eine bedeutende Rolle. Die in längeren Schichten gemessenen Isoplanen, auf deren Form die Sorptionsgeschwindigkeit nur noch in der Nähe der Sättigung wirkt, verlaufen also flacher, als wenn sie von Anfang an nur von der Längsdurchmischung allein verflacht worden wären. Man erhält daher an diesen Isoplanen einen zu großen Wert für $\sqrt{m}$, der mit steigender Schichtlänge, d. h. mit abnehmendem Anteil der Anfangsverflachung, allmählich kleiner wird. Bei den steilen Adsorptionsisoplanen dürfte diese Anfangsverflachung einen merklichen Anteil ausmachen, so daß hierdurch eine zusätzliche Abnahme der $\sqrt{m}$-Werte mit steigender Schichtlänge hervorgerufen wird. Bei den Desorptionsisoplanen fällt dagegen die Anfangsverflachung viel weniger ins Gewicht. Der in Tabelle III für die Adsorption erhaltene $\sqrt{m}$-Wert dürfte daher etwas zu hoch sein. Eine Korrektion haben wir mangels näherer Kenntnis der Verhältnisse nicht angebracht, die Größenordnung des gegebenen Wertes trifft jedenfalls zu.

Die Stoffwerte, die zur Berechnung der Mischungszahlen μ aus den $\sqrt{m}$-Werten nach Gl. (36) nötig sind, werden in Tabelle IV gegeben.

Tabelle IV. Stoffwerte für KS und KA bei 100° C und CO_2 als Adsorpt.

	$2R$ cm	γ*) g/ccm	s g/ccm	ζ_K	ξ_K	A	$(1-\zeta_K)\cdot A$	D_i cm²·sec⁻¹	k^2 cm²·sec⁻¹
KS	0,3	0,36	0,60	0,40	0,3	9,6	5,75	0,0065	0,30
KA	0,3	0,36	0,55	0,35	0,3	8,4	5,50	0,002	0,10

*) Dieses Schüttgewicht wurde in den von uns benutzten Adsorberrohren von 7—9 mm Durchmesser bestimmt. Infolge der Rüttelung beim Füllen der Adsorptionsspiralen weicht es von dem in weiteren Gefäßen früher gefundenen Schüttgewicht nicht ab.

$(1-\zeta_K)\cdot A$ = Aufnahmefähigkeit des in 1 ccm Schüttvolumen enthaltenen Adsorbens;

$k^2 = \frac{\pi^2 D_i}{R^2 \cdot A}$ = Konstante der Sorptionsgeschwindigkeit, sec^{-1}.

Mit diesen Werten erhält man nach (36) für die Desorption ($\sqrt{m} = 0{,}64$):

$$\mu = 8{,}35 \text{ qcm/sec}$$

und für die Adsorption ($\sqrt{m} = 0{,}23$):

$$\mu = 1{,}10 \text{ qcm/sec}.$$

Nach Gl. (29) ist:

$$\mu = D_a + D_w + D.$$

Der gewöhnliche Diffusionskoeffizient D für CO_2 in N_2 ist bei 100° C von der Größenordnung 0,22 qcm/sec[33]). Bei dieser Messung ist also die Längsdurchmischung im Gasstrom bei der Adsorption etwa 5mal, bei der Desorption dagegen 40mal so groß als im ruhenden Gas. Die Reynolds'sche Zahl beträgt bei diesem Versuch 11,5[34]).

[32]) Näheres in Teil III, Abschnitt 2.

[33]) Nach Landolt-Börnstein gilt für CO_2-Luft bei 0° C $D = 0{,}14$ qcm/sec; hieraus ergibt sich unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit von $T^{3/2}$ obiger Wert.

[34]) Wir geben die Reynolds'sche Zahl an als $Re = \frac{\mathfrak{v} \cdot 2R}{\xi_K \cdot \nu}$. Den mittleren freien Strömungsquerschnitt ξ_K schätzen wir zu 0,3; die kinematische Zähigkeit für N_2 beträgt bei 100° C $\nu = 0{,}23$ qcm/sec (Chemie-Ingenieur I, 1, S. 73).

Die Zahlenwerte dieser Angaben sind natürlich durch die oben geschilderte Überlagerung verschiedener Effekte unsicher. Wir haben lange gezögert, an eine so große Verstärkung der Längsdurchmischung zu glauben, und haben daher eine große Zahl von Versuchen angestellt, um diese Frage zu prüfen. Die Ergebnisse, die im nächsten Abschnitt im Überblick dargestellt werden, zeigen jedoch eindeutig, daß die Unterschiede der Ad- und Desorptionskurven bei 100° C — über den meist nur geringfügigen Einfluß der Isothermenkrümmung hinaus — ausschließlich durch die Transportverhältnisse im Gasraum hervorgerufen werden. Insbesondere gilt dies für die oben zur Berechnung herangezogenen Kurven der Fig. 1. Man wird nun bei der Adsorption im Gasstrom ohne weiteres eine erheblich größere Längsdurchmischung als im ruhenden Gas annehmen dürfen. Da aber der Unterschied in der Steilheit der Ad- und Desorptionskurven fast ausschließlich auf den Transportverhältnissen im Gasraum beruht, folgt hieraus weitgehend unabhängig von theoretischen Vorstellungen, daß die Längsdurchmischung im vorliegenden Fall bei der Desorption größenordnungsmäßig stärker sein muß als bei der Adsorption. Trotz der geringen Grenzschichtabsaugung bzw. -vermehrung von 1—2 Promille der durchtretenden Gasmengen ergibt sich hieraus die außerordentlich starke Wirkung auf die Ausspülverzweigung und die Längsdurchmischung des Trägergasstroms.

Es wäre sehr interessant, die Abhängigkeit der Mischungsgröße μ vom Adsorptteildruck und von der Reynolds'schen Zahl — Strömungsgeschwindigkeit, Korngröße, Art des Trägergases — näher zu untersuchen. Unsere zunächst zur grundsätzlichen Klärung der Vorgänge angestellten Versuche reichen zur Auffindung quantitativer Beziehungen dieser Art noch nicht aus.

c) Erzwingung gleicher Isoplanenform bei Ad- und Desorption[35]).

α) Schüttelversuche: Durch schnelles Schütteln eines genügend weiten, mit Kohle A nur etwa halbgefüllten Sorptionsrohres ($\varnothing = 16$mm) quer zur Achse haben wir bei Ad- und Desorption gleiche Strömungsverhältnisse erzwungen. Unter diesen Umständen erhalten Ad- und Desorptionsisoplanen tatsächlich dieselbe Form, wie Fig. 16 zeigt.

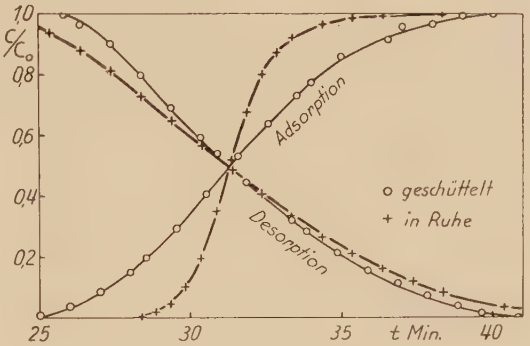


Fig. 16. Ad- und Desorptionsisoplanen bei 100° C mit geschütteltem Adsorberrohr und in Ruhe. Gesamtschichtlänge 220 cm; Schichtdurchmesser 1,6 cm; 60 g Kohle A; Strömungsgeschwindigkeit 0,52 ccm NTP/sec bei 100 mm CO_2-Partialdruck.

Zur besseren Übersicht sind hier die Halbwertspunkte aufeinandergelegt. Die Tatsache, daß die Desorptionskurve beim Schütteln steiler verläuft als in Ruhe, ist auf die Versuchsumstände zurückzuführen. Die Kurven in Ruhe wurden mit senkrecht stehendem Rohr aufgenommen. Die gesamte Schicht war in etwa 10 cm lange, durch Drahtsiebe getrennte Abschnitte aufgeteilt, die nicht ganz zur Hälfte mit Kohle gefüllt waren. Dem Gasstrom standen daher in Ruhe nach je 4,5 cm Kohleschicht 5,5 cm freier Raum zur Durchmischung infolge der Austrittswirbel an den Kornschichten und der Konvektion zur Verfügung. Das Schütteln wurde dagegen in waagerechter Schichtlage ausgeführt, hierbei waren die hin- und hertanzenden Körner über die ganze Schichtlänge gleichmäßig verteilt.

Aus den Isoplanen des Schüttelversuchs wurden mit Gl. (33) und (34) wie oben in Tabelle III die $\sqrt{m}$-Werte berechnet, sie sind in Tabelle V angegeben. Für u wurde hier der Wert 0,12 cm/sec benutzt, der sowohl aus der Schichtlänge und der Durchbruchszeit des Halbwertspunktes als auch aus Gl. (35) — unter Berücksichtigung der nur teilweisen Schichtfüllung — folgt.

Tabelle V.

c/c_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	
$\sqrt{m}$	0,394	0,403	0,405	0,405	0,395	0,403	0,407	0,400	$\sqrt{m} = 0{,}40$ Adsorption
$\sqrt{m}$	0,475	0,497	0,501	0,498	0,493	0,472	0,435	0,398	$\sqrt{m} = 0{,}48$ Desorption

[35]) Die hier nur im Überblick dargestellten Versuche wurden von Herrn Dr. Weyde ausgeführt und sind in D II ausführlich besprochen worden.

Die $\sqrt{m}$-Werte sind gut konstant; der Mittelwert für die Desorption erniedrigt sich durch die Korrektion wegen der Isothermenkrümmung ebenfalls auf 0,4. Die für die Sorption in ruhender Schicht (Fig. 1) gefundenen, größeren Mischungszahlen stehen hierzu nicht in Widerspruch; denn dort war die lineare Strömungsgeschwindigkeit rund 8mal so groß wie beim Schüttelversuch.

Die Isoplanen der ruhenden Schicht (Fig. 16) sind wegen der zwischengeschalteten Leerräume nicht zur quantitativen Auswertung geeignet.

β) Größere Strömungsgeschwindigkeiten: Mit größerer Strömungsgeschwindigkeit nehmen die Unterschiede zwischen Ad- und Desorptionskurven ebenfalls ab, wie Fig. 17 zeigt.

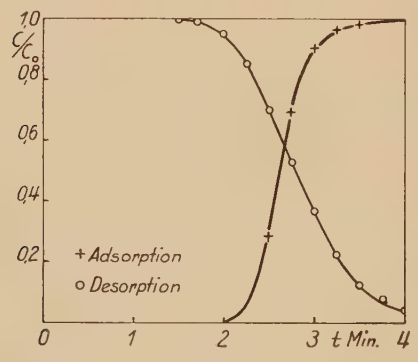


Fig. 17. Ad- und Desorptionsisoplane bei 100° C und 4,2 ccm NTP/sec mit Kohle A. Schichtlänge 280 cm; Schichtdurchmesser 8 mm.

Es sind hier Isoplanen dargestellt, die an einer Schicht von 280 cm mit KA bei 4,5mal größerer Strömungsgeschwindigkeit als in Fig. 1 erhalten wurden. Allerdings wird in diesem Falle der Verlauf noch wesentlich von der Sorptionsgeschwindigkeit mitbestimmt, wie man aus einem Vergleich der Isoplanenneigung mit dem in Fig. 6 angenommenen Konzentrationsverlauf erkennt. Fig. 17 ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Sorptionsgeschwindigkeit bei Ad- und Desorption von gleicher Größe ist. — Man wird jedoch ohne weiteres annehmen können, daß der auf den Strömungsverhältnissen beruhende Unterschied im Verlauf der Ad- und Desorption mit steigender Strömungsgeschwindigkeit allmählich verschwindet, da dann die sorbierten Gasmengen immer weniger ausreichen, um das Strömungsbild umzuformen.

γ) Kleinere Korndurchmesser: Auch mit abnehmendem Korndurchmesser wird der Unterschied geringer, da dann die Wirbelbildung bei der Desorption in den engeren Strömungskanälen behindert ist. Wir verweisen hierzu auf die in D II, S. 171 veröffentlichten Isoplanen mit mittleren Korndruchmessern von 3 und 1 mm.

δ) Anderes Trägergas: Orientierende Versuche mit Wasserstoff als Trägergas ergaben, daß hier der Unterschied im Verlauf der Ad- und Desorption entsprechend der größeren kinematischen Zähigkeit des Wasserstoffs geringer ist als bei den Versuchen mit Stickstoff.

ε) Nichtadsorbierende Schüttgüter: Mit abnehmender Adsorptionsfähigkeit sollte der Unterschied ebenfalls verschwinden bzw. mit größerer Adsorptionsfähigkeit zunehmen. Versuche mit 200 mm CO_2-Partialdruck zeigten diese Tendenz, waren aber wegen der bei 200 mm größeren Wirkung der Isothermenkrümmung nicht ganz eindeutig. Bei nicht adsorbierenden Füllstoffen, wie Watte, Glaswolle, Glasperlen, sowie bei paraffinierter Aktivkohle und bei leerem Rohr verlaufen die Auffüllungs- und Entleerungskurven, die sog. Verdrängungsisoplanen, jedenfalls in gleicher Form. Ein Unterschied zwischen Auffüllungs- und Entleerungskurven tritt erst bei genügender Sorption auf.

ζ) Zwischenlagen von nicht adsorbierenden Füllstoffen: Unterteilung der gesamten Adsorberschicht nach je ein bis zwei Kornlagen durch Füllstoffe wie Glaswolle oder kleine Glasperlen sollte den Unterschied zwischen Ad- und Desorptionskurven ebenfalls verringern, da hierdurch die Strömung immer wieder gleichmäßig über den Querschnitt verteilt und damit die Ausspülverzweigung verbessert wird. Die früher veröffentlichten Isoplanen — D II, S. 168, Fig. 14 — an mit Glasperlen unterteilter und kompakter Schicht wurden jedoch durch einen sekundären Effekt entstellt, der in beiden Fällen die gleiche Kurvenform vortäuschte. Die Messungen werden wiederholt werden.

5. Bestimmung der Längsmischungszahl μ in Füllkörperschichten.

Der Strömungszustand in Füllkörperschichten wurde bisher fast ausschließlich an Hand von Druckabfallmessungen beurteilt. Nun ist, wie bereits betont wurde, der Druckabfall hierfür ein nur wenig empfindliches Kennzeichen. Während wir z. B. bei 0° C an einer Adsorberschicht während der Adsorption einen geringeren Druckabfall feststellen konnten als während der Desorption — D II, S. 167, Fig. 13 — gelang dieser Nachweis bei 100° C nicht mehr. Und doch muß auch hier nach den oben dargestellten Ergebnissen noch ein merklicher Unterschied in den Strömungsformen angenommen werden. Messungen des

Strömungswiderstandes einer Adsorberschicht von KA (144 cm lang) mit Stickstoff bis zu Reynolds'schen Zahlen von 50 ergaben im doppeltlogarithmischen Diagramm (log Druckabfallkennzahl gegen log Re) eine schwach gekrümmte Kurve mit einer mittleren Neigung von 45°. Erst in der Nähe von $Re = 50$ wird der Beginn des Übergangs in das turbulente Abfallgesetz merklich.

Trotzdem können in durchströmten Füllkörperschichten schon bei geringen Reynoldsschen Zahlen ($Re \simeq 10$), bei denen am Druckabfallgesetz noch nichts von „Turbulenz" zu bemerken ist, infolge des Strömungsbildes Stoffmischungszahlen auftreten, die wesentlich größer sind als die Diffusionskoeffizienten im ruhenden Gas. Einen ersten Hinweis hierauf bilden die oben besprochenen Wärmeübergangsmessungen von H. Glaser. Mit seinen hydrodynamischen Folgerungen stimmen unsere Ergebnisse vollkommen überein.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Längsmischungszahl μ in Füllkörperschichten ist die Aufnahme einer Verdrängungsisoplane mit dem betreffenden, interessierenden Gasgemisch. Man hat hierbei nur dafür zu sorgen, daß der Konzentrationsabfall genügend scharf in die Schicht eintritt, damit die Anfangsverflachung in der Rechnung vernachlässigt werden kann. Zur Bestimmung der Mischungszahl μ braucht man von der Isoplane nur die Durchbruchszeit $t_{0,5}$ und die Durchbruchssteilheit beim Halbwertspunkt: $\left(\frac{\partial\, c/c_0}{\partial\, t}\right)_{0,5}$. Diese steht nämlich mit μ, wie man durch Differenzieren von (33) oder (34) erkennt, in folgender Beziehung:

$$\mu = \frac{\mathfrak{v}^2}{4\,\pi \cdot \xi_K \cdot \zeta_K \cdot t_{0,5} \cdot \left(\frac{\partial\, c/c_0}{\partial\, t}\right)^2_{0,5}}. \qquad (37)$$

Bei adsorbierenden Füllstoffen ist

$$\zeta_k + (1 - \zeta_k) \cdot A$$

statt ζ_k zu setzen. Es treten zwar, wie wir festgestellt haben, an großoberflächigen Füllkörpern und langen Schichten gegen Ende des Durchbruchs Störungen ein, die auf der Konzentrationsverschleppung in der Reibungsgrenzschicht beruhen[36]) und mit den Gl. (33) und (34) nicht erfaßt werden können; sie haben jedoch auf die Steilheit des Durchbruchs in der Nähe des Halbwertspunktes nur geringen Einfluß.

Solche Stoffmischungszahlen können für katalytische Reaktionen in Füllkörperschichten, aber auch für Wärmeübergangsfragen u. a. wichtig sein. Bei katalytischen Reaktionen hat man übrigens, worauf schon Damköhler[37]) hinwies, ähnlich wie bei der Sorption stärkere oder schwächere Durchmischung zu erwarten, je nachdem, ob durch die Reaktion das Gesamtgasvolumen vermehrt oder vermindert wird.

[36]) Näheres in D II, S. 165.

III. Der Einfluß der Isothermenkrümmung.

1. Sorption bei gekrümmter Isotherme im allgemeinen Fall.

Wir behandeln in diesem Abschnitt unsere bei 0° C ausgeführten Messungen. Bei dieser Temperatur ist die Krümmung der Isotherme des CO_2 an den beiden benutzten Kohlen A und S sehr viel größer als bei 100° C; betrug dort die Neigung der Isotherme bei 100 mm CO_2 noch rund 92 Proz. von der Anfangsneigung im Nullpunkt, so beträgt sie jetzt nur noch etwa 20 Proz. der Anfangsneigung. Auch die adsorbierte Menge ist bei 0° wesentlich — etwa um das 10fache — größer als bei 100°, wie man den in D I und D II veröffentlichten Isothermen oder den in Tabelle IV und VI angegebenen mittleren A-Werten entnimmt. Damit wird natürlich auch die oben für geradlinige Isotherme eingeführte Konstante k^2 der Sorptionsgeschwindigkeit rund 10mal geringer (Tabelle VI)[38]). Bei der jetzt vorhandenen starken Krümmung der Isotherme hat diese Konstante allerdings nur noch orientierenden Wert. Beim Vergleich der in Tabelle VI angegebenen k^2-Werte mit Fig. 6 erkennt man, daß jetzt die Sorptionsgeschwindigkeit einen weit größeren Einfluß auf die Gestaltung der Isoplanen ausübt als früher bei 100° C.

Die Isoplanen bei 0° C sind in den vorhergehenden Abhandlungen D I und D II an vielen Beispielen veröffentlicht worden, die aus einer Meßreihe konstruierten Sorptionsflächen zeigt Fig. 2a und b. Die Adsorptionsisoplanen verlaufen verhältnismäßig steil und zum Halbwertspunkt etwa symmetrisch, sie verflachen sich nur wenig längs der Schicht. Die Desorptionsisoplanen verlaufen dagegen von Anfang an flacher und unsymmetrisch, indem sich die Desorption bei kleinen Konzentrationen $c/c_0 < {}^1/_2$ hinauszögert. Längs der Schicht verflachen die Desorptionskurven außerordentlich stark. Es ergibt sich im Prinzip das Bild der Fig. 1, nur treten die Unterschiede zwischen Ad- und Desorptionskurven sehr viel stärker hervor. Bei gleicher

[37]) Damköhler, Chemie-Ingenieur III, 1 (Leipzig 1937), 429.

[38]) Der innere Diffusionskoeffizient D_i ist gemäß Tabelle II als temperaturunabhängig angenommen worden.

Schichtlänge wirkt Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Sinne einer Annäherung der Isoplanenformen bei Ad- und Desorption.

Tabelle VI. Stoffwerte für KA und KS bei 0° C und CO_2 als Adsorpt.

	a	b	A_M	D_i	k^2_M
KA	77,0	0,655	82,5	0,0020	0,011
KS	80,0	0,67	93,5	0,0065	0,031

a u. b = Konstanten der Isothermenformel $N_G = a \cdot c^b$; $[a]$ = ccm NTP/g.

A_M = mittlerer A-Wert der gekrümmten Isotherme, entspricht der Neigung der von 0—100 mm an die Isotherme gezogenen Sehne.

$$k^2_M = \frac{\pi^2 D_i}{R^2 \cdot A_M}.$$

Nach den obigen Ausführungen über die Isothermenkrümmung und die Sorptionsgeschwindigkeit ist zu erwarten, daß diese Einflüsse das Bild der 0°-Isoplanen beherrschen. Tatsächlich ergaben Schüttelversuche, die in gleicher Weise wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4,16 ccm NTP/sec durchgeführt wurden, praktisch keinen Einfluß des Schüttelns auf die Form der Ad- und Desorptionsisoplanen. Wir können daher hier den Einfluß der Längsdurchmischung in der Schicht vernachlässigen. Mit dieser Annahme erhalten wir als Stoffumsatzgleichung die schon früher benutzte Beziehung:

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma \cdot \frac{\partial N}{\partial t}. \qquad (22)$$

Für die Sorptionsgeschwindigkeit dürfen wir nun jedoch nicht mehr den früher für geradlinige Isotherme abgeleiteten Ausdruck (23) einsetzen. Da sich die Rechnungen, die zu (23) führten, bei gekrümmter Isotherme nicht mehr durchführen lassen, benutzen wir jetzt einen einfachen Ansatz, indem wir die Sorptionsgeschwindigkeit proportional dem Abstand vom Gleichgewicht setzen:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \varkappa \cdot (N_G - N). \qquad (38)$$

Hierin ist $\varkappa$ sec^{-1} in erster Näherung als konstant anzusehen, stellt also eine neue, durch (38) definierte Geschwindigkeitskonstante der Sorption dar.

Der Zahlenwert von $\varkappa$ dürfte größenordnungsmäßig mit der in Tab. VI für geradlinige Isotherme berechneten Geschwindigkeitskonstanten k^2_M übereinstimmen. Berücksichtigt man nämlich in der für geradlinige Isotherme geltenden Gl. (16) nur das erste Summenglied — das Glied mit $(c_0 - c_{i_0})$ fällt in einer Adsorberschicht sowieso fort — so erhält man für ein einzelnes Korn:

$$n(t) = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot A \cdot \left\{ c(t) - \int_0^t e^{-k^2 (t-\vartheta)} \frac{dc}{d\vartheta} d\vartheta \right\}.$$

Dieser Ausdruck genügt mit $n_G(t) = {}^4/_3 \pi R^3 \cdot A \cdot c(t)$ ebenfalls Gl. (38) mit k^2 an Stelle von $\varkappa$. Bei Berücksichtigung mehrerer Summenglieder gilt diese Analogie allerdings nicht mehr.

Auch sonst ist nicht zu erwarten, daß die durch (38) eingeführte Größe $\varkappa$ eine reine Stoffkonstante des betreffenden Adsorptionssystems — wie etwa k^2 — darstellt. Gegenüber kleinen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit, Schichtlänge usw. wird sie zwar nur wenig empfindlich sein. Grundsätzlich hängt sie jedoch gemäß dem Ansatz (38) von der Verteilung der Adsorptmenge N im Korninnern ab. Sind die Konzentrationsgefälle von der Kornoberfläche zum Kornzentrum groß — steiler Verlauf der Isoplane — so ist für $\varkappa$ ein etwas größerer Wert zu erwarten als bei gleichmäßigerer Verteilung — flachem Isoplanenverlauf.

Zur Einführung von (38) in (22) differenzieren wir beide Gleichungen nach t und erhalten nach kurzer Rechnung:

$$\zeta_K \left(\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \varkappa \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \right) = -v \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x \, \partial t} + \varkappa \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \gamma \cdot \varkappa \cdot \frac{\partial N_G}{\partial t}. \qquad (39)$$

Infolge der großen Adsorptionsfähigkeit bei 0° C kann die Konzentrationsänderung im Gasraum der Adsorberschicht — linke Seite der Gleichung — vernachlässigt werden. Wir erhalten somit endgültig:

$$v \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x \, \partial t} + v \cdot \varkappa \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma \cdot \varkappa \cdot \frac{\partial N_G}{\partial t} = 0. \qquad (40)$$

Der Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit wird durch den Koeffizienten $\varkappa$, derjenige der Isothermenkrümmung durch die Gleichgewichtsbeladung N_G zum Ausdruck gebracht. Für N_G kann irgendein der jeweiligen Isothermenform angepaßter empirischer Ausdruck $N_G = f(c)$ eingeführt werden. Es wird dann

$$\frac{\partial N_G}{\partial t} = f'(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial t}, \qquad (41)$$

und f' ist bei gekrümmter Isotherme eine Funktion von c. Aus diesem Grunde ist uns die Lösung der Gl. (40) mit den hier vorliegenden Grenzbedingungen bisher nicht gelungen. Bei geradliniger Isotherme wird diese Gleichung mit $\gamma \cdot N_G = (1 - \zeta_K) \cdot A \cdot c$ und $\varkappa = k^2$ identisch mit der früher angegebenen Gl. (26).

Wir wollen im folgenden zwei Spezialfälle von Gl. (40) behandeln und an den Meßergebnissen prüfen. Dabei treten die Einflüsse der Isothermenkrümmung und der Sorptionsgeschwindigkeit klar zutage.

2. Der Verlauf der Desorption bei eingestelltem Gleichgewicht.

Zunächst nehmen wir an, das Adsorptionsgleichgewicht bleibe während des Verlaufs der Ad- und Desorption immer eingestellt. Dies ist dann annähernd möglich, wenn $\varkappa$ groß ist, oder wenn die Isoplanen flach und mit kleiner Krümmung verlaufen. In beiden Fällen kann in Gl. (40) das Glied zweiter Ordnung gegenüber den anderen vernachlässigt werden. Wir erhalten also für diesen Fall:

$$\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -\gamma \cdot \frac{\partial N_G}{\partial t}. \tag{42}$$

Bei geradliniger Isotherme,

$$\gamma \cdot N_G = (1 - \zeta_K)\, A \cdot c,$$

würde die Lösung einfach lauten:

$$c/c_0 = f(x - ut) \text{ mit } u = \frac{\mathfrak{v}}{(1-\zeta_K)\cdot A},$$

d. h. der durch irgendwelche Einflüsse gestaltete Konzentrationsabfall schiebt sich in gleichbleibender Form mit der Geschwindigkeit u durch die Schicht.

Nun lassen sich die gekrümmten Isothermen unserer Aktivkohlen mit der bekannten Potenzformel

$$N_G = a \cdot c^b \tag{43}$$

darstellen; die Werte der Konstanten bei 0° C sind in Tabelle VI gegeben. Mit diesem Ausdruck erhält man aus (42):

$$\mathfrak{v} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -\gamma a \cdot b \cdot c^{b-1} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}. \tag{44}$$

Auch die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist:

$$c/c_0 = f(x - ut)^{39}),$$

nun aber ist

$$u(c) = \frac{\mathfrak{v}}{\gamma \cdot \frac{dN_G}{dc}(c)} \tag{45}$$

konzentrationsabhängig. Da den höheren Konzentrationen eine geringere Isothermenneigung zukommt, ist ihre Wanderungsgeschwindigkeit u größer als die der kleinen Konzentrationen. Die höheren Konzentrationen eilen daher den kleinen längs der Schicht voraus. — Denken wir uns einmal jede Konzentration im c/c_0—x-Diagramm als einen parallel zur Abszisse wandernden Punkt. Zur Zeit $t = 0$ befinden sich dann alle Konzentrationen bei $x = 0$ und fangen gerade an, in Richtung der x-Achse zu wandern, jede mit der ihr nach (45) zukommenden Geschwindigkeit, also um so schneller, je höher die Konzentration ist. Bei der Desorption wird auf diese Weise die bei $t = 0$ und $x = 0$ praktisch senkrechte Konzentrationsstufe auf ihrem Wege durch die Schicht sehr stark verflacht. Bei der Adsorption ist ein solches Voraneilen der höheren Konzentrationen vor den kleineren natürlich physikalisch unmöglich. Daher kann hier auch die Voraussetzung des eingestellten Gleichgewichts nicht zutreffen. Wir beschränken uns somit in diesem Falle auf die Desorption. Für den Weg, den die Konzentration c zur Zeit t zurückgelegt hat, folgt aus (45):

$$x(c) = \frac{\mathfrak{v}}{\gamma ab \cdot c^{b-1}} \cdot t \tag{46}$$

und hieraus:

$$c/c_0 = \left(\frac{\gamma ab \cdot c_0^b}{\mathfrak{v} \cdot c_0} \cdot \frac{x}{t}\right)^{\frac{1}{1-b}}. \tag{47}$$

Nun ist die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Konzentrationsabfalls:

$$u = \frac{\mathfrak{v} \cdot c_0}{\gamma \cdot a \cdot c_0^b}, \tag{48}$$

es wird also:

$$c/c_0 = \left(\frac{b}{u} \cdot \frac{x}{t}\right)^{\frac{1}{1-b}}. \tag{49}$$

Hiernach werden die Desorptionsisoplanen völlig unsymmetrisch, die Desorption der kleinen Konzentrationen zögert sich lange Zeit hinaus, vgl. Fig. 20. Der Punkt konstanter Vorschub-Geschwindigkeit ist nach (49) nicht mehr, wie oben bei geradliniger Isotherme, der Halbwertspunkt, sondern, mit $u = \frac{x}{t}$, der Punkt $c/c_0 = b^{\frac{1}{1-b}} \simeq 0{,}3$, seine Lage hängt somit von der Krümmung der Isotherme ab.

3. Der Verlauf der Adsorption in langen Adsorberschichten; stationäre Isoplanen.

Wie oben ausgeführt, kann bei der Adsorption und starker Krümmung der Isotherme das Adsorptionsgleichgewicht nie erreicht werden, da dies die Aufsteilung der Isoplanen und Isochronen über die Senkrechte hinaus bedeuten würde — zu Kurven, bei denen die höheren Konzentrationen in Strömungsrichtung vor den kleineren liegen würden wie bei der Desorption. Es wirken somit auf die Adsorptionsisoplanen zwei einander entgegengesetzte Einflüsse: einmal die Krümmung der Isotherme, die bestrebt ist, die Adsorptionskurven gemäß den verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten der verschiedenen Konzentrationen aufzusteilen, zum andern die geringe Sorptionsgeschwindigkeit, die die Kurven zu verflachen trachtet. Die aufsteilende Wirkung der Isothermenkrümmung ist um so stärker, je näher

[39]) Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Bd. II, S. 5 (Berlin 1937).

das Adsorptionsgleichgewicht erreicht werden kann, je flacher also die Isoplanen und Isochronen bereits verlaufen. Die verflachende Wirkung der Sorptionsgeschwindigkeit ist dagegen um so größer, je steiler diese Kurven verlaufen. Mit steigender Schichtlänge bzw. Sorptionsdauer wird sich daher zwischen aufsteilenden und verflachenden Einflüssen ein Gleichgewichtszustand herausbilden, derart, daß sich von einer gewissen Anlaufstrecke ab die Isoplanen und Isochronen in gleichbleibender Form weiter durch die Schicht schieben.

Um den mathematischen Ausdruck für diese stationäre Form zu erhalten, setzen wir in Gl. (40) $\delta x = -u \cdot \delta t$, worin u die durch (48) bestimmte Vorschubgeschwindigkeit der formfesten Isoplane bedeutet. Hiermit ergibt sich, wenn wir c nunmehr als alleinige Funktion von t auffassen:

$$-\frac{\mathfrak{v}}{u} \cdot \frac{d^2c}{dt^2} - \frac{\mathfrak{v}}{u} \cdot \varkappa \cdot \frac{dc}{dt} + \gamma\varkappa \cdot \frac{dN_G}{dt} = 0. \quad (50)$$

Durch einmalige Integration nach t und leichte Umformung erhält man:

$$\frac{dc/c_0}{dt} = \varkappa \cdot \left(\frac{\gamma u}{\mathfrak{v} \cdot c_0} \cdot N_G - c/c_0\right). \quad (51)$$

Nun ist $\frac{\gamma \cdot u}{\mathfrak{v} \cdot c_0}$ nach (48) gerade die bei $c = c_0$ im Gleichgewicht adsorbierte Menge $a \cdot c_0^b = N_0$, also wird:

$$\frac{dc/c_0}{dt} = \varkappa \cdot \left(\frac{N_G}{N_0} - \frac{c}{c_0}\right). \quad (52)$$

Dieses Ergebnis läßt sich noch auf einfacherem Wege aus den Gl. (22) und (38) herleiten. Geht man nämlich mit dem Ansatz $\delta x = -u \cdot \delta t$ in Gl. (22) ein — unter Vernachlässigung des Gliedes $\zeta_K \frac{\delta c}{\delta t}$ — so ergibt sich durch Integration:

$$c = \frac{\gamma u}{\mathfrak{v}} \cdot N$$

oder

$$c/c_0 = N/N_0. \quad (53)$$

Die in den Körnern enthaltene Adsorptmenge N nimmt also proportional der Außenkonzentration zu[40]). Mit (53) liefert (38) unmittelbar die obige Beziehung (52).

Die Integration von (52) kann bei Benutzung der Potenzformel (43) für N_G mit beliebigem Wert für b graphisch — am besten unter direkter Benutzung der gemessenen Isotherme — erfolgen.

[40]) Diese Beziehung gilt übrigens allgemein für die stationären Konzentrationskurven bei Umsetzungen gasförmig-fest in durchströmter Schicht unter Vernachlässigung der Längsdurchmischung, vgl. E. Wicke, Z. VDI, Beih. Verfahrenstechnik **1939**, 93.

Wir formen (52) zu diesem Zweck um in:

$$\varkappa \cdot dt = \frac{dc/c_0}{\frac{N_G}{N_0} - \frac{N}{N_0}}. \quad (54)$$

Fig. 18 zeigt die Ausführung der Integration.

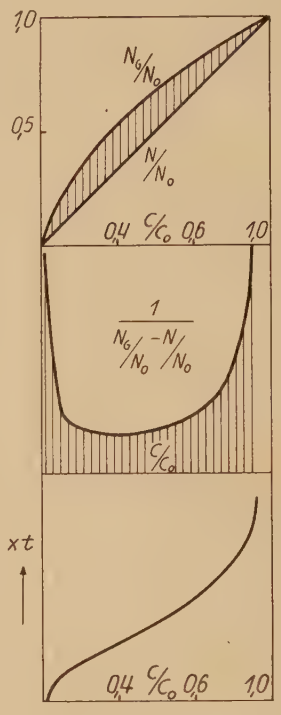


Fig. 18. Graphische Ableitung der stationären Adsorptionsisoplane aus der gemessenen Isotherme; schematisch

Zunächst wird die gemessene Isotherme in dimensionslosen Einheiten $\left(\frac{N_G}{N_0}\right)$ aufgetragen, dazu die 45°-Linie $N/N_0 = c/c_0$, die die Isotherme bei 0 und 1 schneidet. Das senkrecht schraffierte Gebiet des oberen Diagramms, das den Nenner von (54) darstellt, wird dann reziprok aufgetragen und von irgendeinem Ausgangswert an über c/c_0 integriert, mittleres Diagramm. Man erhält auf diese Weise unmittelbar die Isoplane in dimensionslosen Einheiten c/c_0 gegen $\varkappa \cdot t$, die mit $x = ut$ auch sofort die Isochrone liefert. Das Ergebnis ist vollkommen unabhängig von einer speziell gewählten Isothermenformel, da diese in das Verfahren gar nicht eingeht.

Durch Vergleich der erhaltenen Isoplane mit einer gemessenen erhält man sodann den Wert von $\varkappa$ und aus seiner Konstanz über den Konzentrationsbereich $0 < c < c_0$ ein Urteil über die Anwendbarkeit des Verfahrens für den speziell

vorliegenden Fall. Für andere, vorgegebene Strömungsgeschwindigkeiten und Konzentrationsbereiche können dann die Isoplanen leicht konstruiert werden. Bei größeren Änderungen der Versuchsbedingungen muß jedoch die oben auf S. 152 erwähnte Veränderlichkeit des $\varkappa$-Wertes berücksichtigt werden.

Die hier dargestellten stationären Verhältnisse stellen sich erst nach dem Durchlaufen einer genügend langen Anlaufstrecke der Adsorberschicht ein. Diese Anlaufstrecke wird mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunehmen, mit steigender Sorptionsgeschwindigkeit und stärkerer Isothermenkrümmung dagegen geringer werden. Innerhalb dieser Anlaufstrecke können die Formen der Adsorptionsisoplanen, ebenso wie die der vollständigen Desorptionskurven, nur durch die allgemeine Lösung der Gl. (40) beschrieben werden.

4. Die experimentellen Ergebnisse bei gekrümmter Isotherme.

a) Desorption bei eingestelltem Gleichgewicht. In der Fig. 20 sind die an einer 144 cm-Schicht von Kohle A bei 0° C und Strömungsgeschwindigkeiten von 0,56; 4,26 und 9,8 ccm NTP/sec erhaltenen Desorptionsisoplanen durch ihre Meßpunkte dargestellt. Diese Isoplanen wurden bereits in D I und D II veröffentlicht. Nach Gl. (49) sollte hier zwischen c/c_0 und t ein Potenzgesetz gelten. Zur Nachprüfung wurden die Isoplanen in ein doppeltlogarithmisches Diagramm (Fig. 19) eingezeichnet. Der Auslauf der Kurven läßt sich von etwa $c/c_0 = 0{,}5$ ab durch einander parallele Geraden mit der Neigung 2,9 darstellen. Diese Neigung stimmt überein mit dem aus (49) folgenden Wert $\frac{1}{1-b}$ mit $b = 0{,}655$ (Tabelle VI). Diese Geraden sind in Abb. 20 als

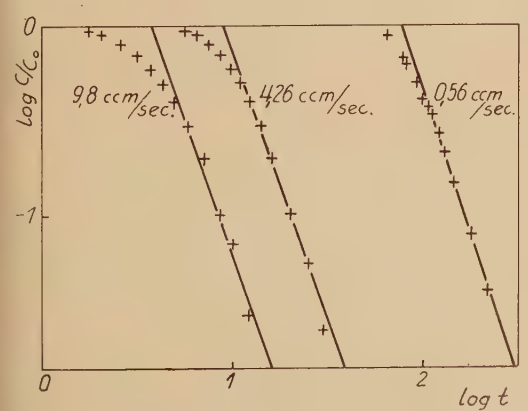


Fig. 19. Desorptionsisoplanen einer 144-cm-Schicht von Kohle A bei 0° C und Strömungsgeschwindigkeiten von 9,8, 4,26 und 0,56 ccm NTP/sec im doppeltlogarithmischen Diagramm.

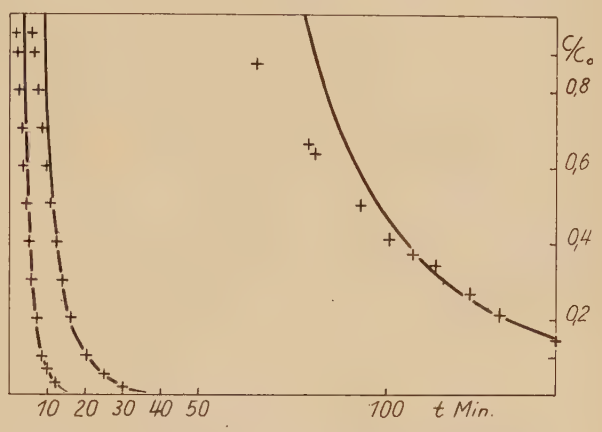


Fig. 20. Die in Fig. 19 dargestellten Desorptionsisoplanen im gewöhnlichen c/c_0—t-Diagramm. Die Geraden der Fig. 19 sind als ausgezogene Kurven eingezeichnet.

ausgezogene Kurven eingezeichnet. Könnte die Desorption diesen Kurven folgen, so müßte sie etwa von $c/c_0 = 0{,}5$ an äußerst schnell erfolgen und bei $c/c_0 = 1$ in einem plötzlichen Knick aufhören. Dies ist wegen der tatsächlich geringen Desorptionsgeschwindigkeit (vgl. Tabelle VI) jedoch nicht möglich. Die Desorption bleibt daher hinter dem Verlauf dieser Kurven zurück, und zwar wird, wie Fig. 19 zeigt, die Abweichung um so geringer, je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Steilheit der Isoplane ist. Zu demselben Ergebnis führt Fig. 20, wenn man die Größe der Abweichung auf die gesamte zeitliche Ausdehnung der Isoplane bezieht. Das Adsorptionsgleichgewicht ist somit nur während des verhältnismäßig flachen Verlaufs der Isoplane unterhalb etwa $c/c_0 = 0{,}5$ eingestellt, bei höheren Konzentrationen erhält die Sorptionsgeschwindigkeit merklichen Einfluß auf die Gestaltung der Isoplane.

Ähnliche Abweichungen des Isoplanenverlaufs von Gl. (49) treten bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit, aber verschiedenen Schichtlängen auf. Je geringer die Schichtlänge, desto steiler die nach (49) berechnete Kurve, desto größer also die Abweichung. Dies soll noch an dem Isobarenfeld einer Meßreihe gezeigt werden (Fig. 21), die an der 144 cm-Schicht bei 0° C und 0,56 ccm NTP/sec an Zapfstellen bei 18, 36, 54, 72 und 108 cm und am Schichtende aufgenommen wurde. Die Isoplanen sind bereits in D I veröffentlicht, die Isoplane am Schichtende ist die oben in

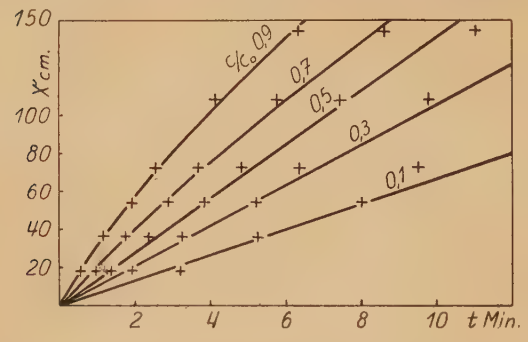


Fig. 21. Isobarenfeld der Desorption von Kohle A bei 0° C und 0,56 ccm NTP/sec. Die Desorptionsisoplanen, denen die Meßpunkte entnommen sind, wurden an Zapfstellen bei 18 cm, 36, 54, 72, 108 cm und am Schichtende (144 cm) aufgenommen.

Fig. 19 und 20 dargestellte. Nach Gl. (49) sollte das Isobarenfeld ein Büschel gerader, vom Nullpunkt ausgehender Linien sein. Dies trifft jedoch, wie Fig. 21 zeigt, nur für die Isobaren bis $c/c_0 = 0{,}5$ zu, die Isobaren der höheren Konzentrationen dagegen verlaufen zur t-Achse konkav gekrümmt. Die Krümmung und damit die Abweichung von (49) nimmt mit abnehmender Schichtlänge zu.

Da die Abweichungen auf dem Mitwirken der Sorptionsgeschwindigkeit beruhen, dürfte die Lösung der Gl. (40) den tatsächlichen Verlauf der Desorptionsisoplanen besser wiedergeben können, als das die einfache Formel (49) vermag.

Infolge dieser Abweichungen liegt der Punkt gleicher Vorschubgeschwindigkeit auch nicht bei $c/c_0 = 0{,}3$, wie oben aus Gl. (49) gefolgert, sondern erheblich darüber zwischen $c/c_0 = 0{,}4$ und 0,5. Es kann daher die in den früheren Veröffentlichungen angegebene Faustregel von der gleichen Vorschubgeschwindigkeit des Halbwertspunktes $c/c_0 = 0{,}5$ bei Ad- und Desorption auch bei gekrümmter Isotherme beibehalten werden.

b) Stationäre Adsorptionsisoplanen. In der 9,5 m langen Adsorberschicht von Kohle S, an der die in Fig. 1 dargestellten 100°-Isoplanen aufgenommen wurden, gelang es bei 0° C und 4,5 ccm NTP/sec von der ersten Zapfstelle an die

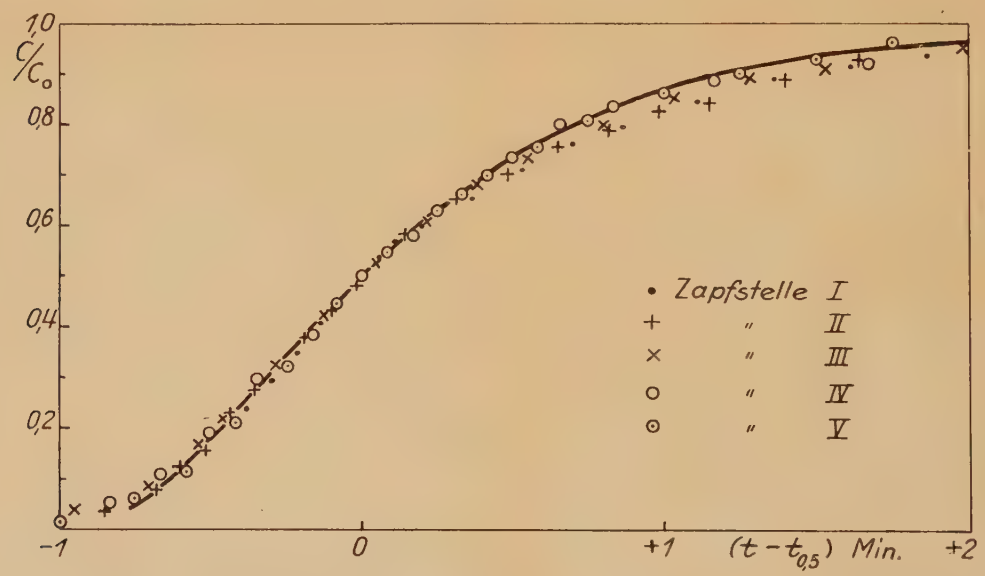


Fig. 22. Stationäre Adsorptionsisoplanen mit Kohle S bei 0° C und 4,5 ccm NTP/sec. Zapfstellen bei 1,5 m, 3,5, 5,5, 7,5 m und am Schichtende (9,5 m). Die ausgezogene Kurve ist die durch graphische Integration gemäß Fig. 18 aus der Isotherme erhaltene.

stationären Verhältnisse zu erreichen. Fig. 22 zeigt die gemessenen, in ihren Halbwertspunkten zusammengelegten Adsorptionsisoplanen bei 1,5, 3,5, 5,5, 7,5 und 9,5 m Schichtlänge. Die Isoplanen behalten ihre Form längs der Schicht vollkommen bei. Die ausgezogene Kurve ist die aus der Isotherme durch Integration nach dem Schema der Fig. 18 erhaltene. Die Unsymmetrie der Isoplanen rührt, wie aus Fig. 18 ersichtlich, daher, daß die Ordinatenabschnitte zwischen Isotherme und 45°-Linie von 0 an sehr schnell ihr Maximum erreichen — das in unserem Falle etwa

bei $c/c_0 = 0{,}3$ liegt[41]) — dann aber nur ganz allmählich wieder kleiner werden.

Die durch Integration erhaltene Kurve c/c_0 gegen $\varkappa \cdot t$ wurde mit einem Wert von

$$\varkappa = 0{,}072\ \text{sec}^{-1}$$

auf den Zeitmaßstab der gemessenen Isoplanen umgerechnet. Die gute Übereinstimmung der Kurven (Fig. 22) zeigt, daß die Größe $\varkappa$ innerhalb des vorliegenden Konzentrationsbereichs von 0 bis 14 Proz. CO_2 in N_2 konstant ist. Der einfache Ansatz (38) ist also in diesem Falle zulässig. Der $\varkappa$-Wert wird 2,3mal so groß wie der in Tabelle VI angegebene Wert für k^2_M. Ein solcher Unterschied ist aus den oben in Abschnitt 1 angegebenen Gründen durchaus zu erwarten und erklärlich.

Da die 0°-Messungen mit Kohle A nur bis zu Schichtlängen von 144 cm ausgeführt wurden, und bei dieser Kohle entsprechend ihrer geringeren Sorptionsgeschwindigkeit eine größere Anlaufstrecke als bei Kohle S zu erwarten ist, haben wir in diesem Falle die stationären Isoplanen nicht erhalten.

Zusammenfassung.

Da wir, um dem Leser eine schnellere Orientierung zu ermöglichen, bereits in der Einleitung eine kurze Zusammenfassung der Methoden und Ergebnisse dieser Arbeit gegeben haben, möchten wir hier zur Vermeidung von Wiederholungen auf eine nochmalige Zusammenfassung verzichten und den eiligen Leser auf die Einleitung hinweisen.

* * *

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor A. Eucken für sein freundliches Interesse und wertvolle Anregungen während der Ausarbeitung danken.

Anhang.

Berichtigung von Irrtümern in früheren Veröffentlichungen.

In den Abhandlungen D I[42]) und D II[43]) sind bei der theoretischen Auswertung der Meßergebnisse einige Irrtümer unterlaufen, da wir damals das gesamte Gebiet mit seinen komplizierten Zusammenhängen noch nicht übersehen konnten.

1. Die in Abhandlung D I, S. 306f. entwickelte Längsdiffusionstheorie der Adsorptionsisoplanen bei 0° C und kleinen Strömungsgeschwindigkeiten kann nicht aufrecht erhalten werden. Wie vorliegende Veröffentlichung zeigt, ist gerade die Berechnung der Adsorptionsisoplanen im Anlaufgebiet, die die Lösung der Differentialgleichung (40) mit variablen Koeffizienten erfordert, eines der schwierigsten Probleme des ganzen Gebietes.

2. Die in D I, S. 309 abgeleitete Gleichung (21 d), die formal mit unserer jetzigen Gl. (30) übereinstimmt, gilt nur für geradlinige Adsorptionsisotherme. Daher trifft auch die damals aus der weiteren Behandlung dieser Gleichung gefolgerte Vermutung — verschiedene Sorptionsgeschwindigkeit bei Ad- und Desorption — nicht zu. Die damals auf Gl. (21 d) angewandte Methode der Laplace-Transformation hat sich nicht als vorteilhaft erwiesen, da die Auswertung des dabei auftretenden Integrals sehr schwierig ist.

3. Die in Abhandlung D II, S. 188 entworfene Theorie, die die Unterschiede der Ad- und Desorptionsisoplanen bei 100° C durch verschieden starke Ausbildung transporthemmender, strömungsfreier Staugebiete erklärt, trifft nicht zu. Wie die kürzlich vorgenommenen Messungen (Tabelle II, S. 146) zeigen, betragen die inneren Diffusionskoeffizienten in den Adsorbenskörnern nur wenige Prozent der Diffusionszahlen des Adsorptes im ruhenden Trägergas. Da aber selbst diese langsame Diffusion sich infolge der geringen Adsorptionsfähigkeit bei 100° C nur als geringe Störung auf den Verlauf der Isoplanen auswirkt (vgl. S. 147), kann die Diffusion durch die — zweifellos vorhandenen — strömungsfreien Staugebiete völlig vernachlässigt werden. Die Unterschiede der Ad- und Desorptionsisoplanen bei 100° C sind vielmehr allein auf die Unterschiede in der Längsdurchmischung und die noch vorhandene Isothermenkrümmung zurückzuführen.

---

[41]) Der Punkt, an dem die Ordinatenabschnitte ihr Maximum erreichen, ist nach (54) der Punkt größter Neigung (der Wendepunkt) der Isoplane. Mit $\frac{N_G}{N_0} = \left(\frac{c}{c_0}\right)^b$ und $\frac{N}{N_0} = \frac{c}{c_0}$ erhält man hierfür $c/c_0 = b^{\frac{1}{1-b}}$, was mit dem b-Wert der Tabelle VI $c/c_0 = 0{,}3$ ergibt.

[42]) E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167, 295 (1939).

[43]) E. Wicke und E. Weyde, Kolloid-Z. **90**, 156 (1940).

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde-Ost.

Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie.

Von Manfred v. Ardenne (Berlin). (Eingegangen am 11. Oktober 1940)

Bei zahlreichen lichtmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen disperser Systeme hindert bekanntlich die Konglomeratbildung eine Beobachtung der Einzelelemente. Im Rahmen einer speziellen Aufgabenstellung auf elektronenmikroskopischem Gebiet gab Herr H. Franssen (Versuchsanstalt Krupp, Essen) dem Verfasser liebenswürdigerweise die Anregung, mit Hilfe von Ultraschallwellen das Zusammenklumpen zu verhindern. Diese Anregung führte den Verfasser zu einer Entwicklung, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die nähere Prüfung des Problemes ergibt, daß es bei der Herstellung mikroskopischer Präparate von dispersen Substanzen nicht nur darauf ankommt, diese Substanzen möglichst gleichmäßig in einer Hilfsflüssigkeit zu verteilen, sondern auch darauf, den nachfolgenden Auftrocknungsprozeß so zu führen, daß ein gleichmäßiges Sichabsetzen der Partikel stattfindet. Aus vorstehender Erkenntnis folgt die Notwendigkeit, die verteilende Einwirkung auch während der Trocknungsperiode bestehen zu lassen. Auf diese Weise wird zugleich verhindert, daß während der Trocknungszeitspanne eine erneute Zusammenballung vor sich geht.

Die Ultraschallwellenlänge üblicher Piezo-Generatoren in Flüssigkeiten ist stets sehr groß gegen die Abmessungen der Konglomerate in den bei der Präparierung gegebenen Flüssigkeitströpfchen. Aus diesem Grunde scheidet eine spezifische Ultraschalleinwirkung durch Ausnutzung einer lokalen Schalldruckdifferenz im von der einzelnen Teilchengruppe erfüllten Raum aus. Im Hinblick auf diese Tatsache und ferner um den relativ komplizierten Piezo-Generator zu vermeiden, wurde die Einwirkung mit niederfrequenten, mechanischen Schwingungen, entsprechend höherer Amplitude versucht[1]). Diese Arbeiten führten zu der Konstruktion eines kleinen, aus dem 50-Perioden-Lichtnetz zu betreibenden Hilfsgerätes.

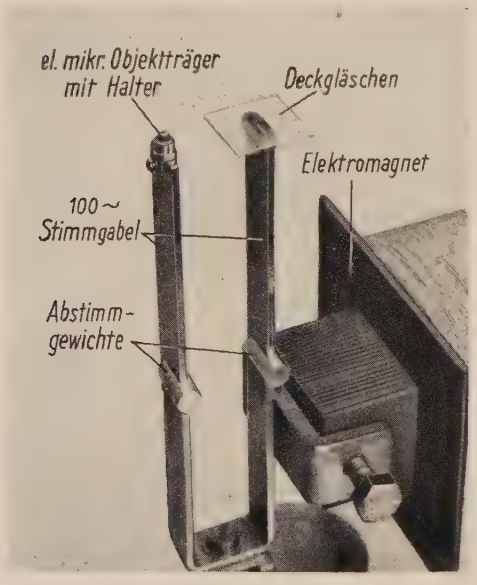


Fig. 1. Das Stimmgabelsystem des Objektträger-Vibrators mit aufgesetztem elektronenmikroskopischen und lichtmikroskopischen Objektträger.

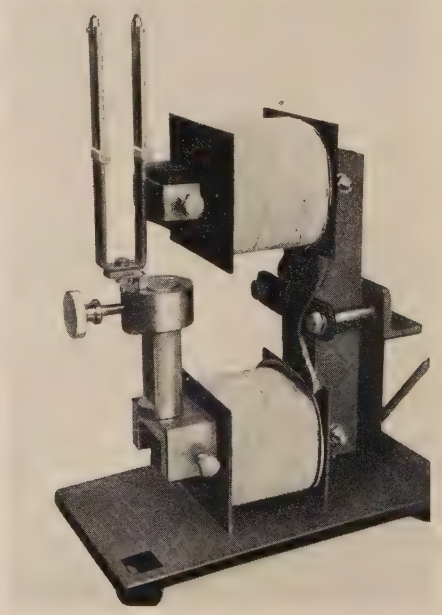
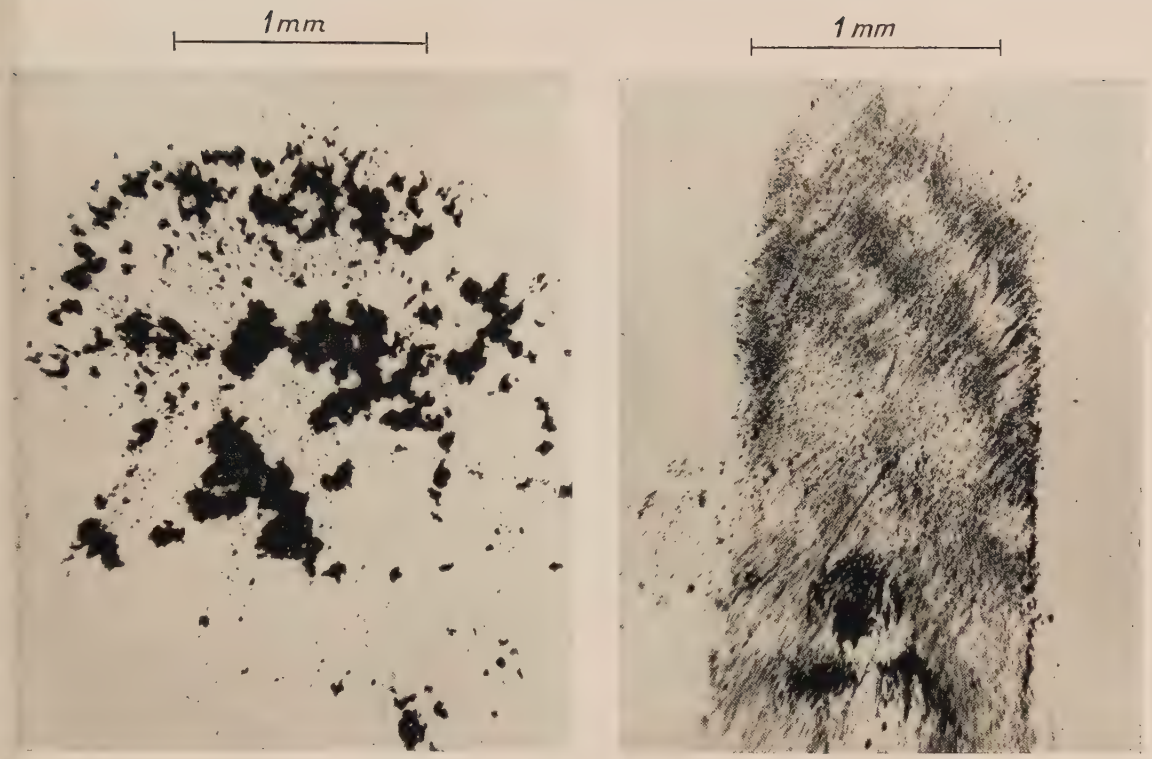


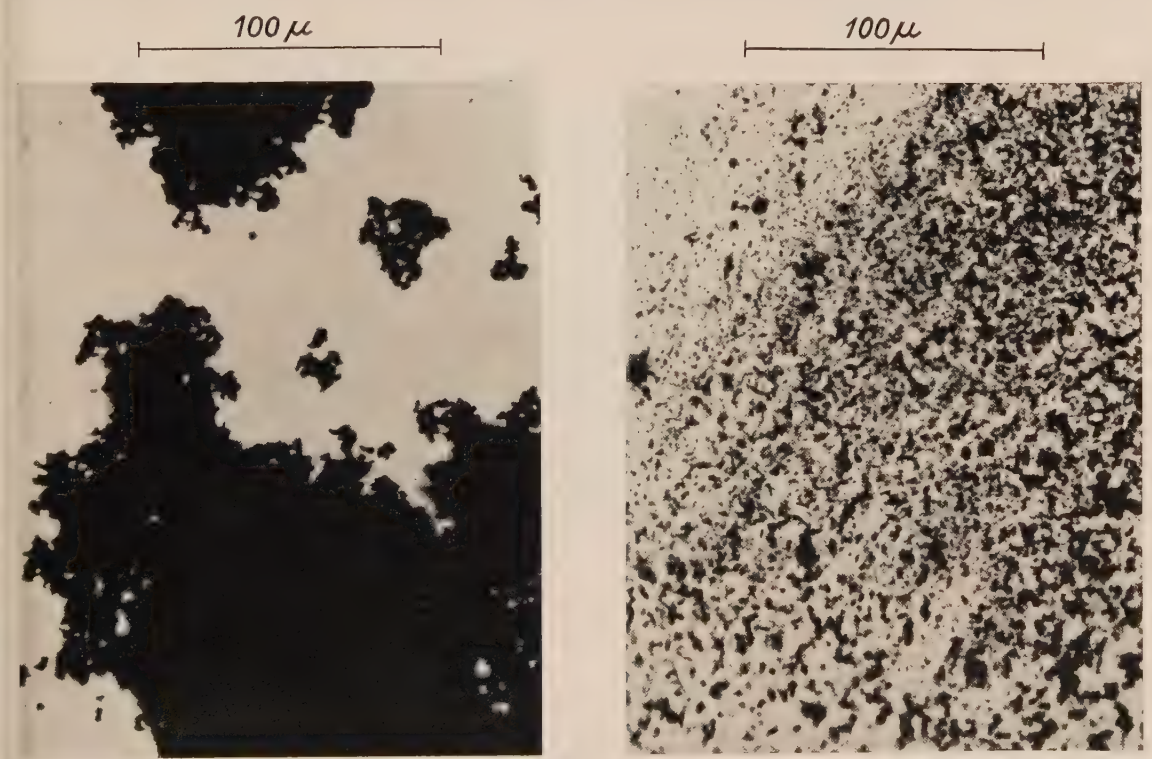
Fig. 2. Gesamtansicht des unmittelbar aus dem 50-Perioden-Lichtnetz betriebenen Objektträger-Vibrators.

[1]) Vorausgegangen war ein weiterer Versuch mit Hartmann'scher Pfeife (60000 Hertz, etwa 100 Watt Luftschall) und zwei Hohlspiegeln, die die Pfeifenöffnung auf dem Substanztropfen akustisch abbildeten.



(A) (B)

Fig. 3. Gegenüberstellung zweier mit schwacher Vergrößerung erhaltenen Übersichtsbilder von ruhend (A) und schwingend (B) aufgetrockneten Tropfen einer mit Pulver aus keramischen Massen hergestellten Suspension.



(A) (B)

Fig. 4. Mit stärkerer Vergrößerung lichtmikroskopisch erhaltene Bilder des gleichen Objektes. Bei dem schwingend aufgetrockneten Präparat (B) ist eine überraschend gleichmäßigere Verteilung der Substanz zu beobachten.

Fig. 5 A

Fig. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen des gleichen ruhend (A) und schwingend (B) aufgetrockneten Präparates (bei denen das benutzte Elektronenmikroskop nicht auf höchste Vergrößerung, sondern auf ein möglichst großes Gesichtsfeld einjustiert war) zeigen, daß bei dem schwingend hergestellten Präparat die Elementarteilchen des untersuchten Pulvers überwiegend isoliert zur Ablagerung kommen.

Das Prinzip des Objektträger-Vibrators.

Das Prinzip des Gerätes besteht darin, den Objektträger während der Auftrocknung der Suspension in starke Vibrationen zu versetzen. Da bei der Herstellung elektronenmikroskopischer Präparate die Substanz häufig auf extrem dünne

Fig. 5 B

Kollodiumfolien gebracht wird[2]), die gegen mechanische Beanspruchungen empfindlich sind, ist die Vibrationsrichtung parallel zur Folienebene orientiert. Die Objektträger sind an den äußersten Enden einer auf 100 Hertz abgestimmten Stimmgabel angebracht, die unmittelbar aus dem Lichtnetz über einem Elektromagneten erregt wird. Da die Stimmgabel in ihrer Resonanzlage schwingt, lassen sich schon mit relativ schwachen Wechselfeldern sehr erhebliche Schwingungsamplituden herbeiführen.

[2]) Vgl. den Abschnitt „Objektpräparierungstechnik" in M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie (Berlin 1940).

Die Ausführung des Objektträger-Vibrators.

Eine Teilansicht von dem Stimmgabelsystem des Objektträger-Vibrators bringt Fig. 1. Wahlweise können auf den freien Enden der Stimmgabel entweder zwei Fassungen für elektronenmikroskopische Objektträger aufgesetzt oder Deckgläschen als lichtmikroskopische Objektträger mit Hilfe von Plastilin oder Klebwachs angekittet werden. Zur Feinabstimmung der Stimmgabel dienen zwei leicht versetzbare Abstimmgewichte. Bei maximaler Erregung bestreicht ein Massenpunkt des Objektes periodisch eine Strecke von etwa 20 mm. Diese Schwingungsweite ist so groß, daß die Stimmgabelenden sich fast berühren. Bei der genannten Schwingungsweite durchläuft der Suspensionstropfen 200mal in der Sekunde die Geschwindigkeitsskala zwischen 0 und 12 m pro Sekunde.

Die Gesamtansicht des Objektträger-Vibrators[3]) gibt Fig. 2 wieder. Durch mechanische Verstellungen kann der Abstand der Stimmgabel von dem eine Frequenzverdoppelung bewirkenden Elektromagneten verändert und damit die Schwingungsamplitude auf den jeweils gewünschten Betrag eingeregelt werden.

Ergebnisse.

Um zu prüfen, wie weit durch Einsatz des besprochenen Gerätes die Gleichmäßigkeit der Teilchenverteilung verbessert wird, sind eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Substanzen und Vergrößerungen durchgeführt worden. Im Rahmen der vorliegenden Mitteilung mag es genügen, die Wirkung an einem einzigen Präparat, und zwar an einem mehrere Tage gemahlenen Pulver von keramischen Massen zu zeigen. Fig. 3 bringt die Gegenüberstellung von mit geringer Vergrößerung erhaltenen Übersichtsbildern. In Fig. 3 A ist der Tropfen mit der Substanz ruhend aufgetrocknet, in Fig. 3 B im Objektträger-Vibrator schwingend aufgetrocknet worden. Wir sehen auf dem letzteren Bild, wie der Tropfen in Richtung der Schwingung auseinandergezogen worden ist. Schon mit dieser sehr geringen Vergrößerung ist der große Unterschied des Charakters der erhaltenen Substanzverteilungen deutlich wahrzunehmen. Noch eindrucksvoller ist der in Fig. 4 mit höherer Vergrößerung durchgeführte Vergleich. Während das normal aufgetrocknete Präparat in weiten Bereichen des Gesichtsfeldes völlig schwarz erscheint, zeigt das geschüttelte Präparat eine überraschend gleichmäßige Verteilung sehr feiner Teilchen. Erst die mit hohem Auflösungsvermögen erhaltenen Elektronenbilder Fig. 5 A und 5 B, die mit dem Universal-Elektronenmikroskop des Verfassers[4]) aufgenommen wurden, lassen jedoch erkennen, daß tatsächlich die Elementarteilchen des untersuchten Pulvers hier isoliert voneinander zur Abbildung kommen. Das von dem ungeschüttelten Objekt erhaltene Bild Fig. 5 A bringt einen solchen Ausschnitt aus dem Gesamtpräparat, wo ein besonders lockeres Gefüge sich zeigte. Im Durchschnitt ist daher der Unterschied noch wesentlich größer als es die Gegenüberstellung der beiden Aufnahmen in Fig. 5 veranschaulicht.

Das beschriebene einfache Gerät bewirkt, wie die Mikrophotographien beweisen, nicht nur eine isolierte Ablagerung von Elementarteilchen und ermöglicht somit einen statistischen Überblick über die Dispersion z. B. von Mahlgut, sondern gestattet auch allgemein die Herstellung gleichmäßigerer und daher definierterer mikroskopischer Präparate von dispersen Systemen. Es dürfte daher bespielsweise auf gewissen Sektoren der Biologie und Bakteriologie und anderen Gebieten ebenso nützliche Dienste leisten können wie bei der mikroskopischen und elektronenmikroskopischen Strukturerforschung von Substanzen der organischen und anorganischen Chemie.

Herrn Dr. H. Franssen (Krupp, Essen) und Herrn Professor E. Meyer (Institut für Schwingungsforschung, Berlin) dankt der Verfasser für wertvolle Anregungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorliegende Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln für den Bau des benutzten Universal-Elektronenmikroskopes gefördert.

Zusammenfassung.

Prinzip und Ausführung eines neuen Hilfsgerätes werden beschrieben, das bei der Herstellung lichtmikroskopischer und elektronenmikroskopischer Präparate disperser Systeme die Bildung von Konglomeraten verhindert. Das Prinzip

[3]) Die fabrikatorische Herstellung des Gerätes wird von einer dem Laboratorium des Verfassers nahestehenden Firma durchgeführt. Abweichend von dem hier besprochenen Versuchsmodell wird nicht die Resonanz einer Stimmgabel sondern eines einseitig eingespannten Stahlstabes ausgenutzt. Die Abstimmung (Einstellung der 100 Perioden ergebenden Stablänge) gestaltet sich dann einfacher.

[4]) M. von Ardenne, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobild-Betrieb. Z. Physik **115**, 339 (1940).

des als Objektträger-Vibrator bezeichneten Instrumentes besteht darin, den Objektträger während der Auftrocknung der Suspension in starke Vibrationen zu versetzen. Bei der beschriebenen unmittelbar aus dem 50 Perioden-Lichtnetz betriebenen Konstruktion durchläuft der Suspensionstropfen 200mal in der Sekunde die Geschwindigkeitsskala zwischen 0 und 12 m pro Sekunde. Mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommene lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Bilder eines feingemahlenen Pulvers von keramischen Massen zeigen eindrucksvoll die verteilende Wirkung des Objektträger-Vibrators.

Aus dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G., Berlin.

Übermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern.

Von H. Ruska und M. Kretschmer (Berlin).

(Eingegangen am 3. Oktober 1940)

Die Beobachtung der Quellung, der Lösung und des Abbaus von Faserstoffen macht es möglich, einen Einblick in deren Feinstruktur zu gewinnen. In jüngerer Zeit waren es besonders Heß, Lüdtke, Wergin und Farr, welche diesen Weg zur Strukturaufklärung der Baumwolle einschlugen. Bei fortschreitendem Abbau erhält man Lösungen von Zellulose, die teils als molekular (Staudinger), teils als micellar (Lieser) angesehen werden. Wergin[1]) beobachtete das Verhalten von Längsschnitten der Baumwollhaare in Cuoxamlösung, Farr[2]) vor allem den Zerfall in Salzsäure. In jedem Falle gelangten die Untersucher mit Hilfe des Lichtmikroskops zu Bildern, die unter dem Einfluß des Lösungsmittels eine Entstehung von Lamellen, Fibrillen und Fibrillenbruchstücken erkennen ließen. Die Abmessungen der Bruchstücke wurden dabei einerseits in befriedigender Übereinstimmung mit der Lamellendickenmessung von Kerr[3]) (0,12—0,40 μ) zu 0,20—0,25 μ bestimmt, anderseits zu etwa $1{,}1 \cdot 1{,}5\,\mu$. Die zuletztgenannte Partikelgröße läßt sich nach Farr bereits in der lebenden Zelle während des Wachstumsprozesses beobachten und wird daher, entgegen den Anschauungen von Frey-Wyssling[4]), als präformierter Baustein der Zellwand angesehen. Es bestehen in den genannten Untersuchungen demnach nicht nur bezüglich des Aufteilungsgrades der letzten Lösungsprodukte der Zellulose (molekular: Staudinger, micellar: Lieser), sondern auch bezüglich der quantitativen und qualitativen Werte lichtmikroskopisch sichtbarer Zerfallsstücke erhebliche Diskrepanzen zwischen verschiedenen Beobachtern. In Anbetracht dessen, daß die untersuchten Partikelgrößen nahe an der Auflösungsgrenze des

Fig. 1 (2921/40). Auftrocknung aus einer Suspension von Baumwolle, die mehrere Tage mit HCl abgebaut, neutralisiert und dialysiert wurde. Elektronenoptisch: 30000:1.

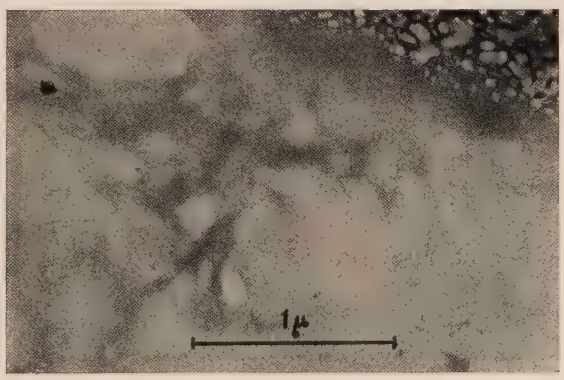


Fig. 2 (4012/40). Auftrocknung aus einer Suspension von Baumwolle, die 24 Stunden mit HCl abgebaut, mit Wasser verdünnt und auf vorbestrahlten Film gebracht wurde. Elektronenoptisch: 27000:1.

[1]) W. Wergin, Protoplasma **32**, 116 (1939).
[2]) W. K. Farr, J. applied Physics **8**, 228 (1937).
[3]) Th. Kerr, Protoplasma **27**, 229 (1937).
[4]) Vgl. die jüngste Stellungnahme, Naturwiss. **28**, 335 (1940).

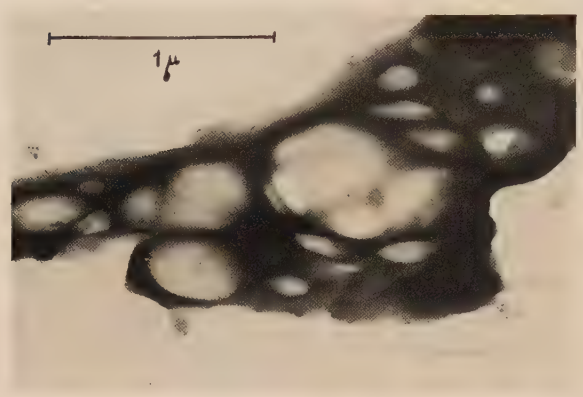


Fig. 3 (3498/40). Baumwollhaar, Teil eines Längsschnitts.
Elektronenoptisch: 30000:1.

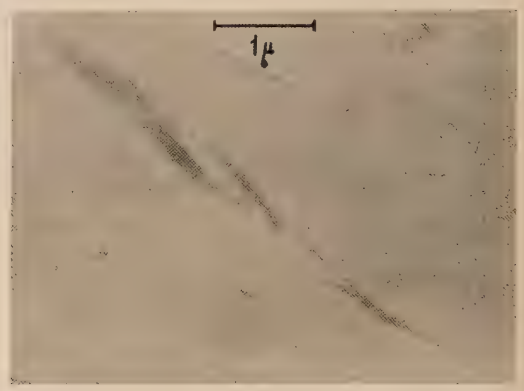


Fig. 4 (2683/40). Auftrocknung wie Fig. 1, jedoch durch Sedimentieren und Waschen von HCl befreit.
Elektronenoptisch: 13000:1.

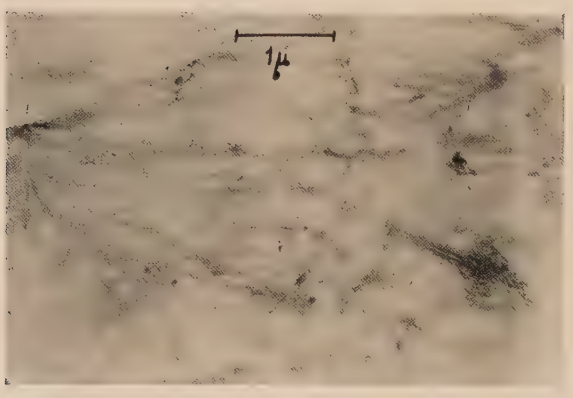


Fig. 5 (2686/40). Auftrocknung wie Fig. 4, jedoch nur 4 Stunden mit HCl behandelt.
Elektronenoptisch: 13000:1.

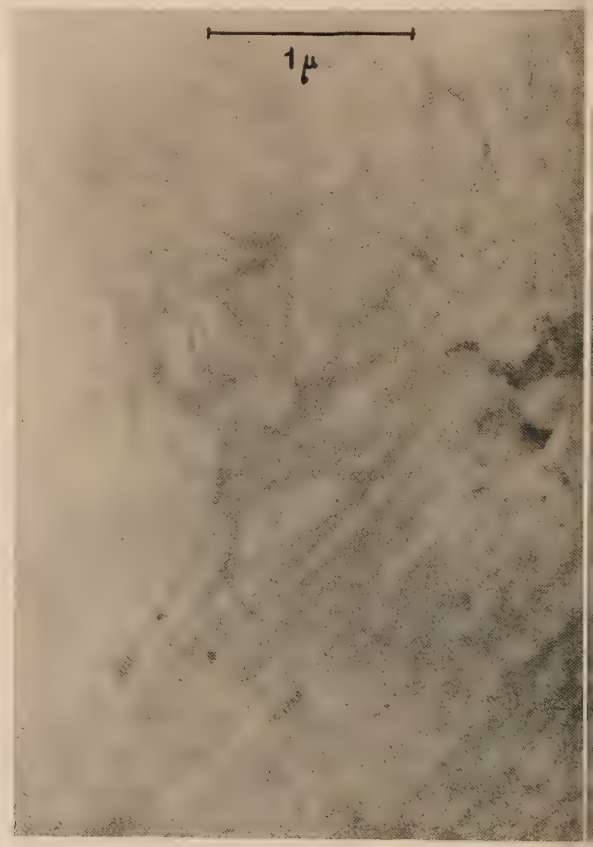


Fig. 6 (2641/40). Feinfädige Strukturen aus 19 Stunden mit HCl abgebauter Baumwolle.
Elektronenoptisch: 18000:1; Abbildung 27000:1.

Fig. 7 (3136/40). Fällung gelöster Baumwolle aus Cuoxam.
Elektronenoptisch: 26000:1.

Lichtmikroskops liegen, erschien es daher wünschenswert, den Faserzerfall unter Zuhilfenahme des Übermikroskops erneut zu verfolgen, ist doch die Berücksichtigung der Biostruktur bei der Behandlung des Faserproblems neben der molekularen Betrachtungsweise unerläßlich [Heß[5])].

Das Verfahren der Übermikroskopie hat sich bereits zur Untersuchung von Faserschnitten bewährt [H. Ruska[6])] und dort unter anderem das Hohlraumsystem sichtbar gemacht, in welches die von Heß und Mitarbeitern[7]) beobachtete Brown'sche Molekularbewegung im Faserinnern zu verlegen ist. Beim Faserabbau kann man mittels der Übermikroskopie den Zerfallsvorgang wesentlich genauer verfolgen und schließlich micellare Bereiche erkennen, wie es H. Zahn[8]) in ersten Versuchen mit Wolle gezeigt hat. Methodisch sind allerdings gewisse Schwierigkeiten zu berücksichtigen, die einmal darin bestehen, daß sich der Lösungsvorgang nicht fortlaufend an der gleichen Faser verfolgen läßt, zum anderen darin, daß die Lösungsprodukte aus dem Lösungsmittel vor der Abbildung im Übermikroskop meist in Wasser gebracht werden müssen, so daß mit der Entstehung von Ausfällungen zu rechnen ist. In der vorliegenden Untersuchung haben wir vor allem den Abbau von Baumwolle und künstlichen Zellulosefasern in Salzsäure verfolgt, also vorwiegend die Beobachtungen von Wanda Farr überprüft und erweitert, aber auch Lösungen in Cuoxam bzw. deren Fällungen hinzugezogen. Lichtmikroskopisch konnten wir dabei die von Farr an Baumwolle beobachteten, sich überkreuzenden Fibrillen bestätigen. Es wurde jedoch nicht gesehen, daß die Fibrillen regelmäßig in gut begrenzte kleine Bruchstücke zerfallen. Wenn sich solche auch gelegentlich finden ließen, so überwog doch bei dem außerordentlich heterogenen Zerfall der Fasern die Bildung uncharakteristischer, amorpher Trümmer. Künstliche Zellwolle zeigte unter den gleichen Bedingungen zunächst starke Quellung und Fibrillenbildung, sodann einen raschen Abbau (Hydrolyse) unter Bräunung der Lösung.

Zur Untersuchung im Siemens-Übermikroskop nach E. Ruska und B. v. Borries[9]) wurden nach verschiedenen Zeitintervallen Proben der Faserstoffe aus der Salzsäure (spez. Gew. 1,19) entnommen, in der Zentrifuge sedimentiert, in Wasser suspendiert und auf den Trägerfilm aufgetrocknet. Vergleichsweise wurde die Säure auch mit NaOH neutralisiert und das Salz durch Dialyse entfernt. Entsprechend verfuhren wir mit Lösungen in Cuoxam. Die durch Sedimentation gewonnenen Präparate mußten dabei vorwiegend die gröberen, die dialysierten auch die feinsten Formelemente enthalten. Wenn man die Salzsäure verdünnte (1:2), konnten die Präparate auch ohne weitere Behandlung auf vorbestrahlte Filme aufgebracht werden. Im Lichtmikroskop beobachteten wir, daß beim Überführen von Faserteilen aus Salzsäure in Wasser keine sichtbaren Veränderungen an den Zerfallsstücken eintreten. Es mußten diese danach, soweit sie lichtmikroskopischen Größen entsprachen, erhalten bleiben und auch im Übermikroskop wieder zu finden sein. Die überwiegende Zahl der dialysierten oder in HCl aufgetrockneten Präparate zeigte indessen überhaupt keine definierten Partikel, sondern vorherrschend blasige (Fig. 1) oder netzartige (Fig. 2) Strukturen, die teils an die Struktur des Faserinnern aus Schnittstücken (Fig. 3), teils aber auch an Strukturen, die sich als Trockengele aus Lösungen bilden, erinnern [Kausche, Pfankuch, Ruska, 1939[10]) und Kausche, 1940[11])[12])]. Da diese Bildungen noch nach mehrtägiger Einwirkung von HCl, also nach sehr weitgehendem Abbau zu finden sind, dürften sie nicht als Reste der ursprünglichen Faserstruktur, sondern als sekundär entstandene Strukturen aufzufassen sein. Größere, den Farr'schen Partikeln etwa entsprechende Elemente, fanden sich auch in zentrifugierten Präparaten nur selten und waren dann nicht scharf abgegrenzt, sondern zeigten Übergänge zu feinfaserigen Strukturen. Die Hauptmenge der Fasern ist in feinere Aufteilungen zerfallen, als die Beobachtung im Lichtmikroskop vermuten ließ. Soweit Neuausfällungen entstehen, ist die Form stark konzentrationsbedingt. In der Größe der Strukturteile ist sowohl nach unten als auch nach oben kein besonders hervortretendes Formelement zu finden.

Stärker treten definierte Formelemente in jenen Präparaten hervor, die durch Sedimentieren von gelösten Anteilen befreit waren. Fig. 4 und 5 zeigen häufig wiederkehrende Bilder mit kurzen

[5]) K. Heß, Naturwiss. **22**, 469 (1934).
[6]) H. Ruska, Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).
[7]) K. Heß und B. Rabinowitsch, Kolloid-Z. **64**, 262 (1933).
[8]) H. Zahn, Melliands Textilber. **1940** (im Druck).
[9]) B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens **17**, 99 (1938); Z. wiss. Mikroskopie **56**, 317 (1939); Naturwiss. **27**, 577 (1939).
[10]) G. A. Kausche, E. Pfankuch und H. Ruska, Naturwiss. **27**, 292 (1939).
[11]) G. A. Kausche, Biol. Zbl. **60**, 179 (1940).
[12]) Die Abbildungen geben jeweils die gesamte Masse des Präparats wieder, also auch die Wachse, bzw. das Fremdhautsystem. Da mengenmäßig die Zellulose jedoch stark überwiegt, ist zunächst nur diese berücksichtigt.

Fibrillen von 10—100 mμ Breite und 0,5 bis einige μ Länge. Besonders auffallend waren langfädige Strukturelemente, die wir nach 19stündiger Einwirkung von Salzsäure auf Baumwolle fanden (Fig. 6). Die Fäden zeigen eine Breite von etwa 5 mμ, die der röntgenometrisch vermessenen Micellbreite der Zellulose entspricht. Die große Längsausdehnung und gleichmäßige Orientierung der Fäden scheint uns dafür zu sprechen, daß diese Verbände keine Ausfällungen darstellen. Sie können nach den früher gezeigten Bildern[13]) nur aus der Außenschicht des Baumwollhaares stammen und haben während der Präparation ihre Parallellagerung weitgehend beibehalten. Das Bild entspricht in vieler Beziehung dem von Frey-Wyssling aufgestellten Schema. Zu ähnlichen, aber weniger einheitlichen Fadenbildungen kann man neben uncharakteristischen Auftrocknungen auch bei der Lösung von Baumwollfasern in Cuoxam und nachfolgender Ausfällung durch Wasserzusatz oder Dialyse gelangen (Fig. 7), während die Lösung von Kunstwollen nur Bilder des zuerst beschriebenen Typus oder amorphe Niederschläge ergab.

Nach unseren ersten orientierenden Untersuchungen werden die lichtmikroskopisch beobachtbaren Zerfallsstücke der Baumwollfasern teils zu noch kleineren Einheiten abgebaut, teils werden kleinste Lösungsteilchen beim Auftrocknungsvorgang und besonders bei der Überführung in Wasser zu neuen Bildungen ausgefällt. Fädige Elemente von nur micellarer Dicke, die wir wegen ihrer guten Orientierung als erhaltene Strukturteile der Sekundärwand ansehen, reichen mit mehreren μ Länge weit über die Längsausdehnung der Farr'schen Partikel, so daß es fraglich erscheint, ob diesen als selbständigen Bauelementen eine wesentliche Bedeutung einzuräumen ist. Es liegt nahe, die „Fäden" als Micelle anzusprechen, auch wenn ihre Länge mit mehreren 10000 Å statt 600—1000 Å überraschend groß ist. Bei genauer Betrachtung fallen häufig Knick- und Lockerstellen auf, welche die Fäden unterteilen und weniger einheitlich erscheinen lassen. Vielleicht stellen sie Bereiche weniger strenger Ordnung dar (Fransen?). Da wir uns aber hier, ähnlich wie frühere Autoren, bei den lichtmikroskopischen Beobachtungen erneut an einer Auflösungsgrenze der Mikroskopie befinden, an der die Objekttreue der Abbildung beeinträchtigt ist, erscheint bei der Interpretation der Bilder Zurückhaltung geboten. Soviel glauben wir jedoch unseren Beobachtungen entnehmen zu können, daß die von Farr gezeigten Zerfallsformen nur einen Teil des Übergangs der intakten Faserstruktur in den Lösungszustand der Zellulose darstellen.

[13]) Siehe Fußnote 6.

Zusammenfassung.

Der Zerfall von Zellulosefasern unter dem Einfluß von Salzsäure und Fällungen der Zellulose aus Lösungen in Cuoxam (Kupferoxydammoniak) werden unter Zuhilfenahme des Siemens-Übermikroskops untersucht.

Bei der Präparation entstehen amorph erscheinende und schaumartige sublichtmikroskopische Strukturen, die z. T. dem Aufbau des Faserinnern ähneln; außerdem werden kürzere und längere fadenförmige Gebilde von der Größenordnung der Zellulosemicelle gefunden, deren Herkunft in die Außenzonen der Fasern zu verlegen ist. Die beobachteten Zerfallsformen ergänzen die von Farr beschriebenen in kleinere und kleinste Abmessungen und schränken damit deren Bedeutung als vorgebildete Bauelemente definierter Größe entschieden ein.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kapillarsysteme, XIX/11.

Die Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme. (Theoretischer Teil.)

Von Erich Manegold, Sakuzi Komagata und Erich Albrecht (Dresden).

(Eingegangen am 28. September 1940)

I. Allgemeine Bemerkungen.

1. Homo- und polykapillares Kanalsystem.

Ein polykapillares Hohlraumsystem setzt sich im allgemeinsten Fall aus Kapillarräumen zusammen, die sich

a) durch die Art ihres Zusammenhanges (dispers, kohärent, verzweigt, unverzweigt),

b) durch ihren Öffnungsgrad oder ihre Wegsamkeit (Blase, Sack, Kanal),

c) durch die Form ihres Querschnittes,

d) durch die Größe ihres Querschnittes,

e) durch ihre Länge,

f) durch ihre Orientierung und

g) durch die Änderung von Form und Größe

des Querschnittes längs ihrer Richtung voneinander unterscheiden[1]).

Diese Fülle von Unterscheidungsmerkmalen läßt zunächst die Frage berechtigt erscheinen, ob man ein derartiges Kapillarsystem als „Kollektiv" oder als „Individuum" behandeln soll.

Experimentelle Untersuchungen an Kollodiummembranen und an polykorpuskularen Kornschüttungen haben gezeigt, daß sich die „spezifische Durchlässigkeit" dieser Kapillarsysteme gut reproduzieren läßt, sofern man nur immer die gleichen Herstellungsbedingungen einhält.

Wir müssen daraus schließen, daß auch der Aufbau des Hohlraumsystems selbst keinen großen Schwankungen unterworfen sein kann, sofern man die Größe des untersuchten Probestücks nicht allzu klein wählt.

Diese experimentellen Befunde geben die Berechtigung, zur Erforschung des Aufbaus derartiger Hohlraumsysteme die Regeln der Kollektivrechnung anzuwenden.

Allerdings verlangt die Anwendung dieser Rechnung noch weitgehend vereinfachte Vorstellungen über den Aufbau eines polykapillaren Hohlraumsystems, deren Wahrscheinlichkeitsgrad jedoch kaum geringer ist als derjenige, den die vereinfachten Vorstellungen über den Aufbau eines polykorpuskularen Korngutes besitzen. (Kornzahl-Verteilungskurve.)

Die wichtigste Vereinfachung ist zunächst die Annahme eines Hohlraumsystems aus beiderseits offenen Kanälen von gleicher Querschnittsform, die sich unverzweigt durch die undurchdringliche Wandsubstanz hindurchziehen.

Besitzen darüber hinaus sämtliche Kanäle die gleiche Länge und auf ihrer gesamten Länge auch die gleiche Querschnittsgröße, so liegt ein reines homokapillares Kanalsystem vor.

Je nach der Form des Querschnitts lassen sich zwei Kanalsysteme als besonders wichtige Grenzfälle hervorheben:

a) Das Porensystem mit zirkularem Kanalquerschnitt vom Radius r cm.

b) Das Spaltensystem mit rechteckigem Querschnitt von der halben Spaltbreite β cm.

Ein homokapillares Poren- bzw. Spaltensystem läßt sich dann durch 3 experimentell feststellbare Strukturgrößen ausreichend beschreiben:

a) Durch die Kanalweite (r bzw. β cm).

b) Durch die Kanallänge (l cm).

c) Durch die Kanalzahl, d. h.

α) durch die Gesamtzahl der Porenöffnungen pro qcm der Oberfläche des Probestücks (N),

β) durch die Gesamtlänge der Spaltöffnungen pro qcm der Oberfläche des Probestücks (L cm).

Unterscheiden sich aber die Kanäle bei gegebener Querschnittsform sowohl durch ihre Länge wie durch ihre Querschnittsgröße, so handelt es sich um ein polykapillares Kanalsystem, das wir uns im einfachsten Fall als ein homogenes Gemisch vieler homokapillarer Kanalsysteme vorstellen können.

Diese Vereinfachung ist jedoch noch nicht ausreichend. Wir müssen auch noch die Voraussetzung machen, daß alle Kanäle die gleiche Länge besitzen.

In dem jetzt vorliegenden idealisierten polykapillaren Poren- bzw. Spaltensystem unterscheiden sich die Individuen nur noch durch die Kanalweite.

Diese Voraussetzungen sind zu beachten, wenn man die Verteilungskurve der Kanalzahl für ein polykapillares Kanalsystem ermitteln will. Die Auskunft, die uns diese Kurve über den Aufbau eines realen Kapillarsystems aus einer Vielzahl homokapillarer Kanalsysteme gibt, kann naturgemäß nur eine angenäherte sein, trotzdem reicht sie völlig aus, um 3 Fragen von grundlegender Wichtigkeit beantworten zu können:

a) Besitzt ein gegebenes Kapillarsystem einen homokapillaren oder einen polykapillaren Charakter?

b) Beeinflußt die chemische und die physikalische Natur der Gerüstsubstanz den Aufbau des Hohlraumsystems?

c) Kann man durch bestimmte äußere Einflüsse den Aufbau des Hohlraumsystems ändern?

Bei der Beantwortung dieser Fragen läßt sich die Kanalzahl-Verteilungskurve als besonders wertvoller Indikator verwenden.

2. Mathematische Begriffe aus der Kollektivrechnung.

Die rechnerische Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme besitzt in formaler Hinsicht viel Ähnlichkeit mit der Ermittlung der Kornzahl-Verteilungskurve für polykorpuskulare Korngüter.

Die letztere ist von Rosin und Rammler[2]) in der Kolloid-Zeitschrift eingehend behandelt worden.

[1]) Vgl. E. Manegold, Zur Systematik der Hohlraumsysteme. Kolloid-Z. **80**, 253 (1937).

[2]) P. Rosin und E. Rammler, Die Kornzusammensetzung des Mahlgutes im Lichte der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Kolloid-Z. **67**, 16 (1934).

Es erscheint uns zweckmäßig, die von diesen Autoren benutzte Nomenklatur auch auf die Kanalzahl-Verteilungskurve zu übertragen.

Wie schon erwähnt wurde, ist das einzige „Unterscheidungsmerkmal" der Kanal-Individuen des im vorigen Abschnitt idealisierten polykapillaren Poren- bzw. Spaltensystems die Kanalweite (r bzw. β).

Der „Umfang des Kollektivs" umfaßt die Gesamtzahl der Porenöffnungen oder die Gesamtlänge der Spaltöffnungen auf 1 qcm der Oberfläche des Probestücks.

Das „Variationsintervall" (oder die „Variationsbreite" oder das „Spektrum") der Kanalweite reicht von:

$$r = r_{min} \text{ bis } r = r_{max},$$
$$\beta = \beta_{min} \text{ bis } \beta = \beta_{max}.$$

Die minimale Kanalweite wird stets von atomarer Größenordnung sein und somit einen festliegenden Zahlenwert darstellen.

Der maximale Wert kann jedoch von verschiedenen Einflüssen abhängen:

a) von der chemischen Natur der Wandsubstanz,
b) von der physikalischen Natur der Wandsubstanz,
c) von dem Herstellungsverfahren (Zusatzstoffe usw.),
d) von irgendwelchen äußeren Einflüssen.

Innerhalb des Variationsintervalls kann die Kanalweite jeden beliebigen Wert annehmen.

Ändert sich die Kanalweite stetig, so stellt das polykapillare Kanalsystem ein „stetiges Kollektiv" dar. Da aber in allen praktischen Fällen kleine sprunghafte Änderungen durchaus zu erwarten sind, so ist es zweckmäßiger, von einem „quasi-stetigen Kollektiv" zu sprechen.

Zur statistischen Vermessung des Kollektivs wird das gesamte Variationsintervall in eine passende ganzzahlige Anzahl von Größenklassen derartig aufgeteilt, daß sich jede herausgegriffene Klasse von ihren beiden Nachbarn um eine konstante Größendifferenz Δr bzw. $\Delta\beta$ unterscheidet.

Diese Größendifferenz ist das „Klassenintervall".

Jede „Klasse" erstreckt sich also von der Kanalweite r bis $r + \Delta r$ bzw. β bis $\beta + \Delta\beta$ und die zugehörige „mittlere Kanalweite der Klasse" beträgt $r + \Delta r/2$ bzw. $\beta + \Delta\beta/2$ cm.

Jede Kanalklasse wird demnach als homokapillares Kanalsystem von der Kanalweite $r + \Delta r/2$ bzw. $\beta + \Delta\beta/2$ angesehen, deren Kanallänge in allen Klassen l cm beträgt.

Die Aufgabe besteht nun darin, anzugeben, wie groß für jede dieser äquidistanten Kanalklassen die prozentuale oder absolute Zahl der Porenöffnungen ($\mathfrak{N}$) bzw. die prozentuale bzw. absolute Länge der Spaltöffnungen ($\mathfrak{L}$) pro qcm des Kanalsystems ist.

Trägt man die gefundenen Kanalzahlen über der zugehörigen Kanalweite für sämtliche Kanalklassen maßstäblich auf, so resultiert die gesuchte „Verteilungskurve" oder das gesuchte „Verteilungspolygon" oder „Staffelbild".

Statt der Kanalzahl-Verteilungskurve kann man auch die „Kanalzahl-Summenkurve" zur quantitativen Beschreibung des polykapillaren Kanalsystems benutzen.

Man erhält sie, wenn man über der Kanalweite jeder Klasse die prozentuale oder absolute Gesamtzahl derjenigen Kanäle aufträgt, deren Kanalweite größer ist als die der jeweils herausgegriffenen Klasse.

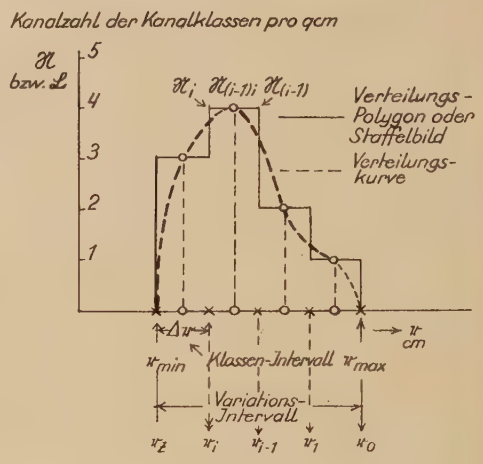


Fig. 1

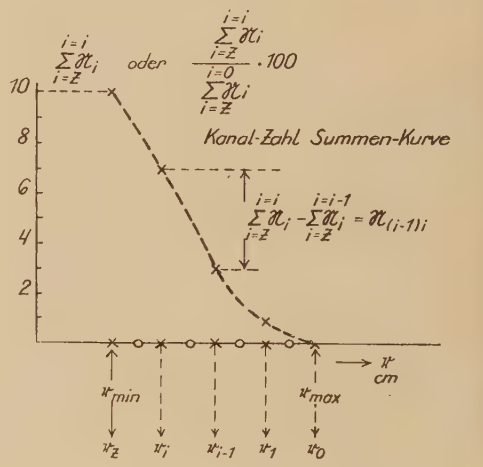


Fig. 2

Kennt man die eine Kurve, so läßt sich die andere ohne weiteres aus der bekannten ableiten.

3. Die Literatur.

Die Literatur über die theoretische Behandlung der Kanalzahl-Verteilungskurve ist sehr klein. Sie beschränkt sich auf zwei grundlegende Arbeiten, von denen die eine von Erbe[3]), die andere von Grabar und Nikitine[4]) geliefert wurde. Experimentelle Untersuchungen über die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve sind für verschiedene Kapillarsysteme schon durchgeführt worden, ohne aber einen größeren

[3]) F. Erbe, Die Bestimmung der Porenverteilung nach ihrer Größe in Filtern und Ultrafiltern. Kolloid-Z. **63**, 277 (1933).

[4]) P. Grabar und S. Nikitine, Sur le diamètre des pores des membranes en collodion utilisées en ultrafiltration. J. Chim. physique **33**, 721 (1936).

Umfang erreicht zu haben. Es handelt sich um die Messungen von Pisa[5]) einerseits und Grabar und Nikitine[4]) anderseits, auf deren Ergebnisse wir später eingehen werden.

Hinsichtlich der theoretischen Arbeiten ist zunächst hervorzuheben, daß es das Verdienst von Erbe ist, als erster einen relativ einfachen Weg zur Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve erkannt und mathematisch behandelt zu haben. Unter seiner Mitarbeit gewann Pisa die ersten experimentellen Ergebnisse.

Drei Jahre später brachten Grabar und Nikitine eine exakte mathematische Behandlung der Erbe'schen Methode und gleichzeitig neue Meßergebnisse.

4. Der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Die vorliegende Arbeit bezweckt eine einheitliche, zusammenfassende Darstellung und eine Erweiterung der Erbe'schen und Grabar'schen mathematischen Formulierungen unter Einbeziehung polykapillarer Spaltensysteme. Die Theorie schließt sich dabei eng an die vorhergehende Mitteilung dieser Serie[6]) an, die den „Zusammenhang zwischen dem kapillaren Gegendruck, der Kapillarweite und dem Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillarsysteme" behandelte.

II. Die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve nach Erbe.

A. Die Theorie.

1. Die experimentellen und theoretischen Grundlagen.

a) Die Cantor'sche Formel und das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz. Der eigentliche Inhalt der Erbe'schen Methode beruht auf der Kombination zweier Methoden, die jede für sich schon vor Erbe zur Bestimmung der Kanalweite von Einzelkapillaren und Kapillarsystemen mit Erfolg benutzt wurden.

Die erste Methode sucht den äußeren Druck zu messen, der dem kapillaren Gegendruck der Phasengrenzfläche einer in der Kapillare vorhandenen Flüssigkeit das Gleichgewicht hält.

Für dieses Druck-Gleichgewicht gilt nach Cantor die Beziehung:

$$p = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \text{ dyn/qcm (Pore bzw. Porensystem)} \quad \text{(Ia)}$$

$$p = \frac{\sigma}{\beta} \text{ dyn/qcm (Spalte bzw. Spaltensystem)} \quad \text{(Ib)}$$

σ = Oberflächen- oder Grenzflächenspannung in dyn/cm.

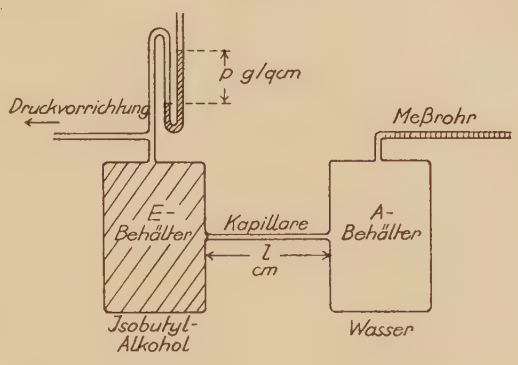


Fig. 3

Fig. 3 schematisiert diese Meßmethode:

Die beiden Behälter sind durch eine Kapillare miteinander verbunden.

Der *E*-Behälter ist mit einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, z. B. Isobutylalkohol, gefüllt.

Der *A*-Behälter und die Kapillare sind mit Wasser gefüllt. Die Phasengrenzfläche liegt also an der Verbindungsstelle der Kapillare mit dem *E*-Behälter. Ein Überdruck soll anfänglich nicht vorhanden sein.

Wird jetzt auf den *E*-Behälter ein kleiner Überdruck ausgeübt, so findet trotzdem keine Strömung statt, sondern die Phasengrenzfläche bleibt in ihrer ursprünglichen Lage.

Erst wenn der äußere Druck den durch die Cantor'sche Formel definierten kapillaren Gegendruck überschritten hat, setzt eine Strömung ein, deren Geschwindigkeit an einem am *A*-Behälter angesetzten Meßrohr ermittelt werden kann.

Der der Cantor'schen Formel entsprechende äußere Gleichgewichtsdruck ist also erreicht bzw. um einen geringen Betrag überschritten, sobald sich die Phasengrenzfläche in Richtung des Druckgefälles verschiebt oder der Meniskus in dem Meßrohr zu wandern beginnt.

Es ist zu beachten, daß diese „Gleichgewichtsmethode" sowohl für Einzelkapillaren wie für homokapillare Kanalsysteme Gültigkeit besitzt und von der Kanalzahl und Kanallänge theoretisch unabhängig ist.

Die zweite Methode mißt die äußere Strömungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit (u cm/sec) bei ihrem Durchfluß durch eine Einzelkapillare oder ein Kapillarsystem unter einem konstanten Überdruck (p g/qcm).

Für diese Strömungsgeschwindigkeit gilt nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz:

[5]) M. Pisa, Versuche zur Porenstatistik und Siebwirkung bei Ultrafiltern und tierischen Membranen. Kolloid-Z. **63**, 139 (1933).

[6]) E. Manegold, K. Solf und E. Albrecht, Kolloid-Z. **91**, 243 (1940).

$$u = \frac{r^4 \pi p \mathfrak{N}}{8 \eta l} \text{ cm/sec} \qquad \text{(IIa)}$$

(Einzelpore bzw. homokapillares Porensystem mit $\mathfrak{N}$ Poren pro qcm).

$$u = \frac{2 \beta^3 p \mathfrak{L}}{3 \eta l} \text{ cm/sec} \qquad \text{(IIb)}$$

(Einzelspalte bzw. Spaltensystem, $\mathfrak{L}$ = Gesamtlänge aller Spaltöffnungen in cm pro qcm).

Die Strömungsgeschwindigkeit (u) ergibt sich aus dem Flüssigkeitsvolumen (Q ccm), das in t Sekunden durch die F qcm große Fläche des Probestücks hindurchfließt:

$$u = \frac{Q}{Ft},$$

η = Viskositätskoeffizient bei der Versuchstemperatur (Poisen).

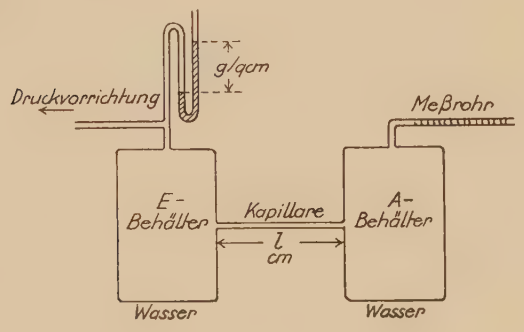


Fig. 4

Die in Fig. 4 schematisierte Versuchsanordnung unterscheidet sich nur dadurch von der vorhergehenden, daß jetzt die Kapillare und beide Behälter mit Wasser oder irgendeiner anderen Flüssigkeit gefüllt sind. Es tritt also weder an den Enden noch innerhalb der Kapillare eine verschiebbare Phasengrenzfläche (flüssig-flüssig oder flüssig-gasförmig) auf. Wenn in dieser Anordnung der E-Behälter mit einem kleinen Überdruck belastet wird, so setzt sofort eine dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz entsprechende Strömung ein, deren Geschwindigkeit an dem Meßrohr gemessen werden kann. Die Strömungsgeschwindigkeit wird nur dann gleich Null, wenn der Überdruck = 0 wird[7]).

Wenn man nun nach der Durchflußmethode die Kanalweite berechnen will, so muß man — im Gegensatz zur vorher besprochenen „Gleichgewichtsmethode" — auch noch die Kanallänge (l) und für die homokapillaren Kanalsysteme außerdem noch die Kanalzahl ($\mathfrak{N}$ bzw. $\mathfrak{L}$) kennen.

Wie wir später zeigen werden, ist es grundsätzlich möglich, die Kanallänge für Einzelkanäle oder homokapillare Kanalsysteme zu berechnen, ohne irgendwelche zusätzlichen Strukturannahmen über den Aufbau des Kanalsystems zu machen.

Schreibt man jedoch dem Kanalsystem einen bestimmten Aufbau vor, so kann man nach Bjerrum-Manegold für verschiedene Kanalsystem-Modelle die unbekannte Kanallänge in einfacher Weise durch die Dicke (d) und die unbekannte Kanalzahl durch das Hohlraumvolumen pro ccm des Probestücks (W) ausdrücken.

Es besteht also durchaus die Möglichkeit, für ein homokapillares Kanalsystem die 3 unbekannten Größen: Kanalweite, Kanallänge und Kanalzahl auf Grund experimenteller Messungen zu berechnen, sofern es sich, was stets vorausgesetzt wird, um Poren oder Spalte handelt.

Liegt aber ein polykapillares Poren- bzw. Spaltensystem vor, dessen Kanäle gleich lang sind, so liefert die „Gleichgewichtsmethode" im günstigsten Fall nur einen Zahlenwert für die maximale Kanalweite oder für die gröbste Kanalsorte.

Die Durchflußmethode ergibt — unter Voraussetzung der von Bjerrum-Manegold diskutierten Modelle homokapillarer Kanalsysteme — einen Zahlenwert für eine Kanalweite, die sicher kleiner ist als die maximale und wahrscheinlich größer ist als die mittlere. Auf diese Kanalweite beziehen sich dann auch die berechneten Kanalzahlen und Kanallängen.

Es ist also nicht möglich, durch die „Gleichgewichtsmethode" allein bzw. Durchflußmethode allein zur Kenntnis der Kanalzahl-Verteilungskurve zu gelangen.

Kombiniert man aber diese beiden Methoden — wie es Erbe tut — zu einer „Gleichgewichts-Durchfluß-Methode", so läßt sich das schwierige Problem in relativ einfacher Weise lösen.

Die Lösung gilt in guter Annäherung für idealisierte polykapillare Poren- oder Spaltensysteme, für die man ohne Kenntnis der Kanallänge die prozentuale und mit Kenntnis der Kanallänge die absolute Kanalzahlverteilungskurve angeben kann.

Für polykapillare Kanalsysteme, die aus Poren bzw. Spalten verschiedener Länge bestehen, stellt jedoch die nach Erbe erhaltene Lösung nur eine erste Annäherung dar.

b) Die „Gleichgewichts-Durchfluß-Methode" nach Erbe. Das Prinzip der kombinierten Methode ist eigentlich schon in der Fig. 3 enthalten. Neu ist jetzt nur die völlige Ausnutzung des Meßrohres auf dem A-Behälter. Während

[7]) Nach W. W. Lepeschkin (Kolloid-Z. **65**, 184, 1933) soll die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers durch trockene Kollodiummembranen (Porenweite etwa 0,5—40 mμ) schon bei endlichen Überdrucken auf Null herabsinken. Das Wasser besäße demnach in sehr engen Kapillaren Fließfestigkeit!

dieses Rohr bei der Gleichgewichtsmethode nur als Indikator für die Überschreitung des Gleichgewichtsdruckes (einsetzende Wanderung des ruhenden Meniskus) diente, wird es jetzt zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit (u) nach Überschreitung des Gleichgewichtsdruckes voll ausgenutzt.

Wir wollen die Beschreibung der Erbe'schen Methode zunächst für Einzelkapillaren und homokapillare Kanalsysteme und dann für polykapillare Kanalsysteme durchführen.

α) Einzelkapillaren und homokapillare Kanalsysteme. Steigert man den äußeren Druck auf den E-Behälter (Fig. 3) diskontinuierlich um kleine Beträge und mißt man bei Konstanthaltung des Überdruckes jeweils die zugehörige konstant bleibende Strömungsgeschwindigkeit (u), so erhält man für ihre Abhängigkeit von dem äußeren Druck folgende „u—p-Kurve" (Fig. 5a).

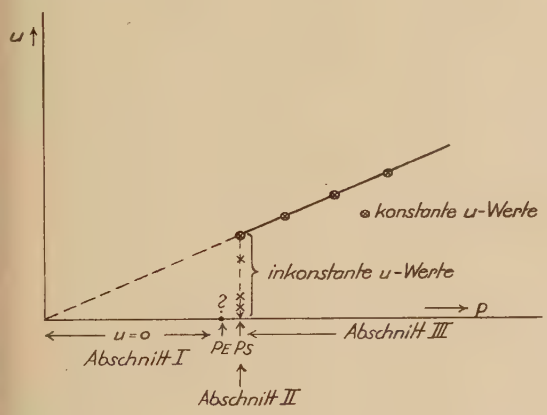


Fig. 5a

Die Strömungsgeschwindigkeit besitzt bis zum Erreichen des Cantor'schen Gleichgewichtsdruckes, den wir auch kurz als „Eintrittsdruck p_E" bezeichnen, den Wert $u = 0$.

Wird der äußere Druck diskontinuierlich auf einen Wert p_S erhöht, so beobachtet man in dem Meßrohr den Einsatz einer Strömung, deren Geschwindigkeit — trotz Konstanthaltung des Druckes — mit der Zeit langsamer bzw. schneller wird, um nach einer bestimmten „Wartezeit" einen konstanten Wert anzunehmen. Weitere Erhöhungen des äußeren Druckes liefern von jetzt ab — ohne besondere Wartezeit — sofort konstante Strömungsgeschwindigkeiten.

Verlängert man den linearen Teil der „u—p-Kurve" nach rückwärts, so geht die Verlängerung durch den Koordinaten-Nullpunkt.

Die beobachtete Strömung entspricht also in ihrer Druckabhängigkeit völlig der Forderung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes für eine grenzflächenfreie homogene Flüssigkeit (Fig. 4).

Offenbar kann bei unserem Versuch erst dann eine grenzflächenfreie Strömung auftreten, wenn die Grenzfläche des verwendeten Phasenpaares „Isobutylalkohol—Wasser" die Kapillare völlig durchwandert hat und der Isobutylalkohol mit konstanter Geschwindigkeit in das Wasser abtropft. Bei dieser Tropfenbildung, die noch näher untersucht zu werden verdient, hat der äußere Druck zwar den kapillaren Krümmungsdruck des Tropfens zu überwinden, der aber nur in einem verschwindend kleinen Zeitintervall den Maximalwert $2\sigma/r$ besitzt und wahrscheinlich gegen den äußeren Druck zu vernachlässigen ist.

Man kann demnach die gesamte „u—p-Kurve" in 3 charakteristische Abschnitte zerlegen:

Der erste Abschnitt reicht von $p = 0$ bis zu dem unbekannten Druck $p = p_E$. Er ist gekennzeichnet durch die Strömungsgeschwindigkeit $u = 0$.

Der zweite Abschnitt ist ein Zeitabschnitt. Er umfaßt die Zeit, die man bei dem konstanten Druck p_S warten muß, bis die Phasengrenzfläche unter der treibenden Druckdifferenz $(p_S - p_E)$ die Kapillarlänge (l) durchwandert hat. (Den Index s lassen wir bei den späteren Betrachtungen ganz weg.)

Er ist gekennzeichnet durch eine inkonstante Strömungsgeschwindigkeit. Worauf diese Inkonstanz zurückzuführen ist, werden wir später diskutieren.

Der dritte Abschnitt ist wieder ein Druckabschnitt. Er reicht von $p = p_S$ bis zur Gültigkeitsgrenze des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes. Er ist gekennzeichnet durch eine grenzflächenfreie Strömung, deren Geschwindigkeit durch den äußeren Druck p gemäß dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz bestimmt wird.

Für die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve sind nur die beiden letzten Abschnitte der Kurve von besonderer Wichtigkeit.

Wenn es gelingt, durch kleine Drucksteigerungen den Druck p_S, bei dem der erste Einsatz der Strömung beobachtet wird, so nahe an den unbekannten Gleichgewichtsdruck p_E heranzulegen, daß man p_S mit p_E ohne großen Fehler identifizieren kann, so ist die gesuchte Kanalweite sofort nach den Gleichungen I zu berechnen.

Die Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit (dritter Abschnitt der u—p-Kurve) schafft die Voraussetzungen zur Berechnung der Kanallänge und der Kanalzahl. Die Kombination der Glei-

chungen (I) und (II) liefert für Einzelporen ($\mathfrak{N} = 1$) sofort die Porenlänge (l).

Für die Berechnung der Spaltenlänge (l) muß jedoch die Länge der Spaltöffnung ($\mathfrak{L}$) in cm, die stets groß gegen die Spaltbreite (2β) sein muß, bekannt sein.

Handelt es sich nicht um Einzelkapillaren, sondern um ein homokapillares Kanalsystem, so bestimmt man die Kanalweite genau so wie bei den Einzelkapillaren. Die Berechnung der unbekannten Kanalzahlen ($\mathfrak{N}$ bzw. $\mathfrak{L}$) aus der Strömungsgeschwindigkeit hat die Kenntnis der unbekannten Kanallänge zur Voraussetzung.

Interessiert man sich aber — wie Erbe — nur für die prozentuale Verteilung der Kanalzahlen in einem polykapillaren Kanalsystem, so ist die Kenntnis der Kanallängen nicht erforderlich.

β) Polykapillares Kanalsystem als „unstetiges" und „stetiges" Kollektiv. Stellt das polykapillare Kanalsystem ein „unstetiges Kollektiv" dar, das sich aus einem homogenen Gemisch von nur 2 oder 5 homokapillaren Kanalsystemen zusammensetzt, deren Kanäle sämtlich die gleiche Länge (l) besitzen, so liefert die Erbesche Methode die in den Fig. 5b und 5c schematisierten „u—p-Kurven". Die sich im ersten Fall in $2 \cdot 2 + 1 = 5$, im zweiten Fall in $2 \cdot 5 + 1 = 11$ charakteristische Abschnitte zerlegen lassen.

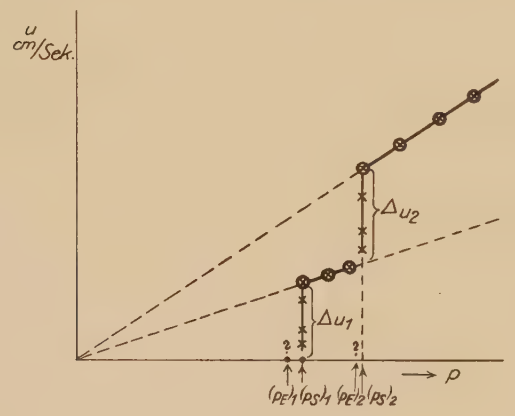


Fig. 5b

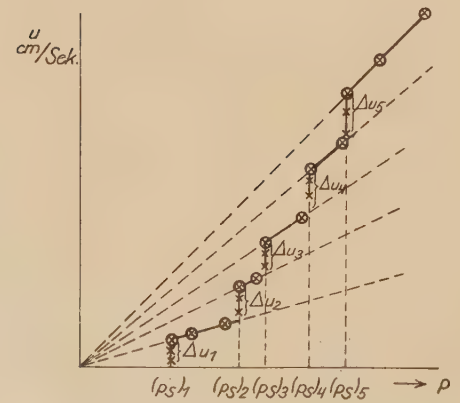


Fig. 5c

Wir wollen nur den ersten Fall behandeln, da der zweite nichts grundsätzlich Neues bietet.

Der erste Abschnitt umfaßt wie früher das Druckintervall von $p = 0$ bis zu dem unbekannten Druck $p = (p_E)_1$. Die Strömungsgeschwindigkeit ist $u = 0$.

Der zweite Abschnitt ist ein Zeitabschnitt. Er umfaßt die Wartezeit, die die Phasengrenzfläche bei dem konstanten Druck $(p_S)_1$ und unter der Wirkung der konstanten Druckdifferenz $(p_S - p_E)_1$ zur Durchwanderung der Kanallänge (l) benötigt.

Der dritte Abschnitt reicht von $p = (p_S)_1$ bis zu dem unbekannten Gleichgewichtsdruck $p = (p_E)_2$. Die in diesem Abschnitt gemessenen u-Werte liefern eine gerade Linie, deren rückwärtige Verlängerung durch den Nullpunkt geht. Dadurch wird bewiesen, daß in dem zugehörigen Druckintervall keine neue Kanalsorte auftritt, die zusätzlich zu der ersten Kanalsorte einen Beitrag zur Strömungsgeschwindigkeit liefert.

Der vierte Abschnitt ist wieder ein Zeitabschnitt, der bei dem Druck $(p_S)_2$ liegt. Er verrät sich wie der zweite Abschnitt durch eine inkonstante Durchflußgeschwindigkeit, die erst nach Ablauf einer bestimmten Wartezeit konstant wird. Hier muß also eine neue Kanalsorte auftreten, die von der Phasengrenzfläche unter der Wirkung der konstanten Druckdifferenz $(p_S - p_E)_2$ durchwandert wird.

Der letzte Abschnitt beginnt bei $p = (p_S)_2$ und reicht bis zur Gültigkeitsgrenze des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes. Die in diesem Abschnitt gemessenen u-Werte ergeben wieder eine gerade Linie, deren rückwärtige Verlängerung durch den Nullpunkt geht. Außer den beiden festgestellten Kanalsorten ist in dem untersuchten Probestück keine weitere vorhanden. Die u-Werte des letzten Abschnittes setzen sich additiv aus den u-Werten zusammen, die jedes der vorhandenen homokapillaren Kanalsysteme unter den gleichen Bedingungen für sich allein zeigen würde.

Die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve geschieht nun folgendermaßen:

Wenn die (p_S)-Werte — auf Grund der in kleinen Intervallen durchgeführten Drucksteigerung — nur wenig oberhalb der (p_E)-Werte liegen, so kann man wieder beide identifizieren und nach

den Gleichungen (I) die Kanalweite der zwei vorhandenen Kanalsysteme berechnen.

Sie mögen r_1 und r_2 betragen.

Bezeichnet man die Porenzahlen pro qcm der beiden Kanalsorten mit $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ und die zugehörigen Strömungsgeschwindigkeiten bei den p_S-Drucken mit Δu_1 und Δu_2, so gilt gemäß Gleichung (II):

$$\Delta u_1 = \frac{r_1^4 \pi \mathfrak{N}_1 (p_S)_1}{8 \eta l} \text{ cm/sec}$$

$$\Delta u_2 = \frac{r_2^4 \pi \mathfrak{N}_2 (p_S)_2}{8 \eta l}.$$

Kennt man die Kanallänge, so lassen sich die absoluten Porenzahlen ohne weiteres berechnen. Kennt man sie nicht, so findet man aus den Beziehungen:

$$\mathfrak{N}_1 : \mathfrak{N}_2 = \frac{\Delta u_1}{r_1^4 \pi (p_S)_1} : \frac{\Delta u_2}{r_2^4 \pi (p_S)_2}$$

und $$\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = 100.$$

die prozentualen Kanalzahlen.

Die absolute oder die prozentuale Kanalzahl-Verteilungskurve läßt sich nun angeben.

Auch die in Fig. 5c dargestellte „u—p-Kurve" läßt sich in genau der gleichen Weise auswerten.

Für Spaltensysteme kann man ohne weiteres ganz analoge Rechnungen durchführen.

Vergrößert sich die Zahl der das polykapillare Kanalsystem aufbauenden homokapillaren Kanalsysteme immer mehr, so geht das unstetige Kollektiv schließlich in ein stetiges oder quasi-stetiges über. Die einzelnen Stufen der Treppenkurve werden immer niedriger und schmaler und bilden schließlich nur noch zusammenhängende Punkte auf einer glatten „u—p-Kurve", wie sie in der Fig. 5d wiedergegeben ist.

Damit stehen wir auch der praktisch wichtigsten Kurvenform gegenüber, die wir in einem besonderen Abschnitt behandeln wollen.

2. Die Kanalzahl-Verteilungskurve in quasi-stetigen polykapillaren Kanalsystemen.

a) Die experimentelle Ermittlung der „u—p-Kurve". Erbe äußert sich über die experimentelle Ermittlung der „u—p-Kurve" für Ultrafilter folgendermaßen:

„Das zu messende Ultrafilter wird so in einen Apparat gespannt, daß es auf der einen Seite von der Flüssigkeit I, auf der anderen von der Flüssigkeit II begrenzt ist. Die Flüssigkeit I, die das Membranmaterial mit dem Randwinkel Null benetzt, befindet sich auch in den Poren der Membran. Jetzt werden, im ganzen z. B. 10, verschiedene Drucke, mit dem niedrigsten angefangen, nacheinander von der Seite der Flüssigkeit II her auf die Membran wirken gelassen, wobei die Druckrichtung (von unten nach oben oder von oben nach unten) so gewählt wird, daß die Tröpfchen der Flüssigkeit II, die durch die Poren hindurchgetreten sind, nicht auf der anderen Seite mit der Membran in Berührung bleiben, sondern sich von ihr ablösen; denn die Membran muß immer mit beiden Phasen in Berührung bleiben. Jeder dieser Drucke wird solange unverändert aufrecht erhalten, bis die Strömung (Volumen der Flüssigkeit II, das in der Zeiteinheit die Membran passiert) konstant geworden ist, was allerdings manchmal über eine Stunde dauern kann. So erhält man, in dem angenommenen Beispiel 10, zusammengehörige Wertepaare von Druck und Strömung, die man in ein Diagramm einzeichnet und zu einer kontinuierlichen Kurve verbindet."

In der Fig. 6 ist die von Pisa benutzte Erbe'sche Ausführungsform schematisch dargestellt.

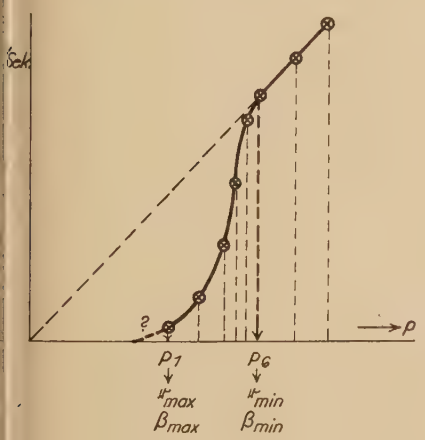


Fig. 5d

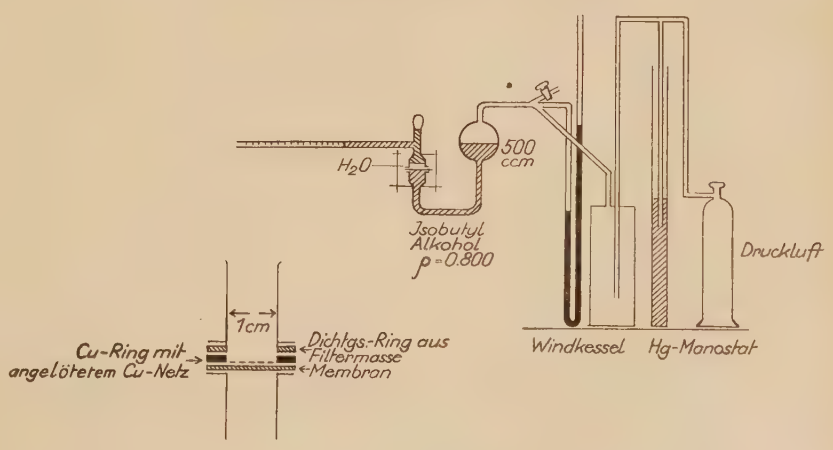


Fig. 6

b) Die Umwandlung der kontinuierlichen „u—p-Kurve" in eine äquidistante Treppenkurve. Um aus der kontinuierlichen „u—p-Kurve" die Kanalzahl-Verteilungskurve ermitteln zu können, muß man zunächst das Variationsintervall der Kanalweite kennen und die Größe des Klassenintervalls festlegen.

Das Variationsintervall der Kanalweite ergibt sich ohne weiteres aus der „u—p-Kurve". Es erstreckt sich von dem minimalen Druckwert p_{min}, bei dem zuerst das Auftreten einer Strömung bemerkt wurde, bis zu dem maximalen Druckwert p_{max}, wo die „u—p-Kurve" zum letztenmal einen linearen Verlauf annimmt. Von diesem Druck ab werden alle vorhandenen Kanalklassen grenzflächenfrei durchströmt.

Aus dem Gleichungspaar (I) ergeben sich dann die zugehörigen Extremwerte der Kanalweite. Das Variationsintervall ist also gekennzeichnet durch die Grenzwerte:

$$\begin{array}{ll} & p_{min} \text{ und } p_{max} \\ \text{bzw.} & r_{max} \text{ und } r_{min} \\ \text{oder} & \beta_{max} \text{ und } \beta_{min}. \end{array}$$

Die Ermittlung der äquidistanten Kanalklassen wollen wir jetzt nur an einem polykapillaren Porensystem durchführen, da es sich bei einem Spaltensystem um ganz analoge Rechnungen handelt.

Beträgt die Zahl der Porenklassen z, so berechnet sich das zugehörige Klassenintervall Δr aus der Beziehung:

$$z\,\Delta r = (r_{max} - r_{min}) \text{ cm}. \qquad (1)$$

Die z äquidistanten Porenklassen sind jetzt durch folgende Radienwerte begrenzt:

Porenklasse				Mittelwert
1.	$r_0 = r_{max}$	und $r_1 = r_{max} - \Delta r$	r_{01}	$= (r_0 + r_1)/2$
2.	r_1	und $r_2 = r_{max} - 2\Delta r$	r_{12}	$= (r_1 + r_2)/2$
3.	r_2	und $r_3 = r_{max} - 3\Delta r$	r_{23}	$= (r_2 + r_3)/2$
i	$r_{(i-1)}$	und $r_i = r_{max} - i \cdot \Delta r$	$r_{(i-1)i}$	$= (r_{(i-1)} + r_i)/2$
z	r_{z-1}	und $r_z = r_{max} - z\Delta r = r_{min}$	$r_{(z-1)z}$	$= (r_{(z-1)} + r_z)/2$

Für diese sämtlichen Radienwerte — einschließlich der Mittelwerte — sind nun nach der Cantor'schen Formel (Ia) die zugehörigen Gleichgewichtsdrucke zu berechnen, wobei man sich der nachfolgenden Formeln bedienen kann.

$$p_i = \frac{z\,p_{min}\,p_{max}}{z\,p_{max} - i\cdot(p_{max} - p_{min})} \qquad (2)$$

$$p_{(i-1)i} = \frac{2\,z\,p_{min}\,p_{max}}{2\,z\,p_{max} - (i+1)\cdot(p_{max} - p_{min})} \qquad (3)$$

i kann alle ganzen Zahlen zwischen 0 und z durchlaufen.

Diese für alle Porenklassen berechneten p_i- und $p_{(i-1)i}$-Werte werden nun sämtlich auf der Abszisse der experimentell ermittelten „u—p-Kurve" durch einen Punkt gekennzeichnet und durch diese Punkte Parallelen zur Ordinatenachse gezogen (vgl. Fig. 7). Die Schnittpunkte der p_i-Parallelen mit der „u—p-Kurve" werden jetzt durch eine Gerade mit dem Koordinaten-Nullpunkt verbunden und die Schnittpunkte dieser Geraden mit den benachbarten $p_{(i-1)i}$- und $p_{(i+1)i}$-Parallelen deutlich gekennzeichnet.

Verbindet man schließlich die benachbarten Schnittpunkte durch gerade Linien, so hat man die kontinuierliche „u—p-Kurve" in eine Treppenkurve für äquidistante Porenklassen umgewandelt.

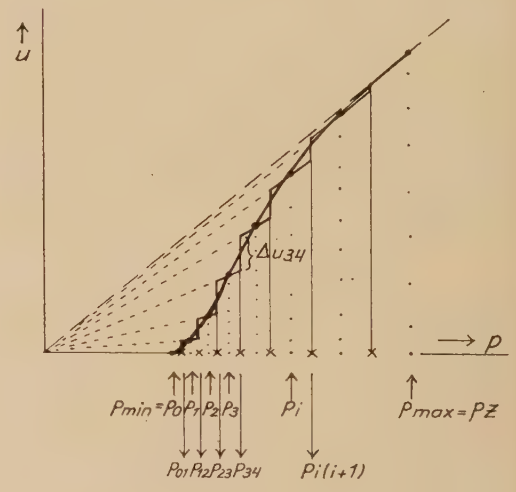


Fig. 7

c) Die Ermittlung der Porenzahl-Verteilungskurve. Zur Zeichnung der Porenzahl-Verteilungskurve ist jetzt nur noch die Höhe der Treppenstufen $(\Delta u)_{(i-1)i}$ für jeden $p_{(i-1)i}$-Wert aus dem Diagramm abzugreifen und zur Berechnung der absoluten oder der prozentualen Porenzahl $\mathfrak{N}_{(i-1)i}$ nach dem schon auf S. 173 beschriebenen Verfahren zu benutzen.

$$(\Delta u)_{(i-1)i} = \frac{\pi}{8\eta l}(r^4 \cdot \mathfrak{N} \cdot p)_{(i-1)i} \quad \text{(Poren)} \quad (4a)$$

$$= \frac{2}{3\eta l}(\beta^3 \cdot \mathfrak{L} \cdot p)_{(i-1)i} \quad \text{(Spalte)}. \quad (4b)$$

Trägt man die absoluten oder prozentualen $(\mathfrak{N})_{(i-1)i}$-Werte über den zugehörigen Porenradien $(r)_{(i-1)i}$ auf, so läßt sich die Porenzahl-Verteilungskurve oder das Porenzahl-Verteilungspolygon leicht zeichnen. Will man die Verteilung als Porenzahl-Summenkurve darstellen, so ist das ohne Schwierigkeit auf Grund der Kenntnis der Verteilungskurve oder des Verteilungspolygons möglich.

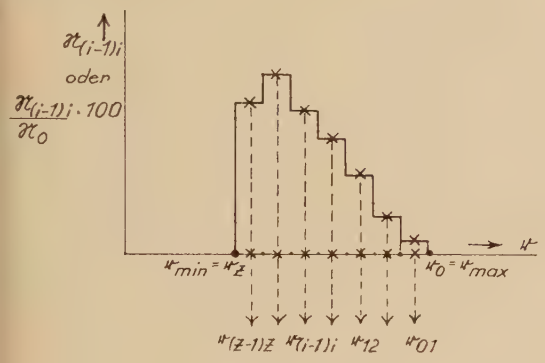


Fig. 8

Das Erbe'sche Verfahren beruht also darauf, daß es die kontinuierliche „u—p-Kurve" eines polykapillaren Kanalsystems in eine diskontinuierliche äquidistante Treppenkurve für z homokapillare Kanalsysteme umwandelt, die sämtlich die gleiche Kanallänge (l) und die gleiche Querschnittsform (Poren oder Spalte) besitzen.

Je größer die Zahl der Kanalklassen (z) in dem Variationsintervall gewählt wird, desto kleiner fällt das Klassenintervall aus und desto mehr nähert sich die diskontinuierliche Treppenkurve in ihrer Form der kontinuierlichen „u—p-Kurve", deren Verlauf mindestens durch ebensoviel Meßpunkte gesichert sein muß, wie die Zahl der Kanalklassen (z) angibt.

d) Die Verteilungskurve für die Summe der Kanalquerschnitte. Die Kenntnis der Kanalweite und der absoluten oder prozentualen Kanalzahl gestattet auch eine Angabe über die Summe der Kanalquerschnitte für jede Kanalklasse pro qcm des polykapillaren Kanalsystems.

Bezeichnen wir die Summe der Kanalquerschnitte, deren Kanalweite zwischen den Werten

$$r_{(i-1)} \text{ und } r_i \text{ oder } \beta_{(i-1)} \text{ und } \beta_i$$

liegt, mit $w_{(i-1)i}$ so gilt:

$$w_{(i-1)i} = (r^2 \pi \mathfrak{N})_{(i-1)i} \text{ qcm/qcm (Poren)} \quad (5a)$$

$$= (2\beta \mathfrak{L})_{(i-1)i} \text{ qcm/qcm (Spalten)}. \quad (5b)$$

Mit Hilfe dieser Formeln läßt sich für jede Kanalklasse die Summe der Kanalquerschnitte berechnen und die Verteilungskurve oder das Verteilungspolygon zeichnen.

Diese von Erbe eingeschlagene Berechnungsweise ist nicht exakt, denn die Definition der mittleren Porenweite geht auf folgende Beziehungen zurück:

Die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit in dem gewählten Klassenintervall Δr ist zwischen den Porenweiten r_{i-1} und r_i bestimmt durch:

$$(\Delta u)_{(i-1)i} = \frac{\pi}{8\eta l}[(r^4 \mathfrak{N} p)_{i-1} + \ldots\ldots + (r^4 \mathfrak{N} p)_i].$$

Die Eliminierung des Druckes durch die Gleichung $p = 2\sigma/r$ liefert:

$$(\Delta u)_{(i-1)i} = \frac{\pi\sigma}{4\eta l}[(r^3 \mathfrak{N})_{i-1} + \ldots\ldots + (r^3 \mathfrak{N})_i].$$

Statt des Klammerausdrucks haben wir den „mittleren" Porenradius

$$\frac{r_{i-1} + r_i}{2} = r_{(i-1)i}$$

eingeführt und geschrieben [vgl. Gl. (4a)]:

$$(\Delta u)_{(i-1)i} = \frac{\pi}{8\eta l}(r^4 \mathfrak{N} p)_{(i-1)i}$$

oder

$$(\Delta u)_{(i-1)i} = \frac{\pi}{4\eta l}(r^3 \mathfrak{N})_{(i-1)i}.$$

Mit Worten: Durch die Anzahl $\mathfrak{N}_{(i-1)i}$ der Poren vom mittleren Radius $r_{(i-1)i}$ soll genau soviel hindurchströmen, wie durch die Gesamtzahl der Poren vom Radius

$$r_{i-1} \leq r \leq r_i.$$

$$(r^3 \mathfrak{N})_{(i-1)i} = ((r^3 \mathfrak{N})_{i-1} + \ldots\ldots + (r^3 \mathfrak{N})_i).$$

Der Zahlenwert des mittleren Porenradius $r_{(i-1)i}$ stellt somit eine Art „kubischen Mittelwert" dar.

Bildet man nun das Produkt $(r^2 \pi \mathfrak{N})_{(i-1)i}$, so erhält man den Gesamtquerschnitt jener fiktiven Porensorte, der aber von dem Gesamtquerschnitt der wirklichen Porensorten dieses Intervalls abweichen muß, denn es folgt aus obiger Gleichung nicht:

$$[(r^2 \pi \mathfrak{N})_{i-1} + \ldots + (r^2 \pi \mathfrak{N})_i] = \frac{(r_{i-1} + r_i)^2}{4} \pi \mathfrak{N}_{(i-1)i}.$$

Bei kleinen Werten des Klassenintervalls Δr bleibt aber der Fehler klein.

Vernachlässigen wir ihn, so ist die absolute Gesamtsumme der Kanalquerschnitte aller Klassen von $i = 01$ bis $i = (z-1)z$ gegeben durch

$$w_0 = \sum_{i=01}^{i=(z-1)z} w_{(i-1)i}. \quad (6)$$

Die Gesamtsumme aller Kanalquerschnitte pro qcm des polykapillaren Kanalsystems steht nun mit dem Gesamtvolumen aller Kanäle pro ccm des polykapillaren Kanalsystems (v_0) in folgendem Zusammenhang:

$$v_0 = \frac{l}{d} w_0 \qquad (7)$$

d = Dicke des Probestücks.

Ist die Kanallänge mit der Dicke des Probestücks identisch, so wird $v_0 = w_0$, d. h. die Gesamtsumme der Kanalquerschnitte ist zahlenmäßig mit dem Gesamtvolumen der Kanäle pro ccm identisch.

Für jedes beliebige Kapillarsystem läßt sich das Gesamtvolumen der mit Wasser füllbaren Kapillaren gravimetrisch leicht bestimmen. Beträgt das Gewicht im wassergefüllten Zustand G_n und im trocknen Zustand G_t, so findet man für das Kapillarvolumen pro ccm (W) des Probestücks von der Fläche F und der Dicke d:

$$W = \frac{G_n - G_t}{Fd} \text{ ccm/ccm}. \qquad (8)$$

Legt man nun durch 1 ccm dieses Kapillarsystems eine Schar von Ebenen parallel zur Grundfläche, so besitzt jede Ebene im allgemeinen eine andere Kapillar-Querschnittssumme. Bezeichnen wir diese für die Ebene im Abstand von der Grundfläche mit F_z, so ist die mittlere Kapillar-Querschnittssumme definiert durch die Beziehung:

$$F_m = \frac{\int_0^1 F_z \, dz}{\int_0^1 dz}.$$

Da der Zähler nichts anderes darstellt als das Kapillarvolumen pro ccm = W, so ist die mittlere Kapillar-Querschnittssumme pro qcm ganz allgemein mit dem Zahlenwert des Kapillarvolumens pro ccm identisch.

Es muß der experimentellen Prüfung vorbehalten bleiben, wie weit für ein gegebenes Kapillarsystem das aus der Verteilungskurve berechnete Kanalvolumen v_0 mit dem experimentell ermittelten Kapillarvolumen W übereinstimmt.

e) Die Verteilungskurve für die Durchlässigkeit der Kanalklassen. Die „Durchlässigkeit" D ist definiert durch die äußere Strömungsgeschwindigkeit pro Einheit der Druckdifferenz:

$$D = \frac{u}{p}.$$

Die Durchlässigkeit der Kanalklasse, deren Kanalweite zwischen den Werten

r_{i-1} und r_i oder β_{i-1} und β_i

liegt, ist demnach gegeben durch die Gleichungen:

$$(D)_{(i-1)i} = \left(\frac{\Delta u}{p}\right)_{(i-1)i} = \frac{\pi}{8\eta l} (r^4 \mathfrak{N})_{(i-1)i} \text{ (Poren)} \qquad (9a)$$

$$(D)_{(i-1)i} = \frac{2}{3\eta l} (\beta^3 \mathfrak{L})_{(i-1)i} \text{ (Spalten)}. \qquad (9b)$$

Die Kenntnis der Kanalweite und der absoluten oder prozentualen Kanalzahl gestattet auch hier die Zeichnung der Verteilungskurve oder des Verteilungspolygons für die Durchlässigkeit der verschiedenen Kanalklassen.

Multipliziert man die „Kanalklassen-Durchlässigkeit" mit dem Viskositätskoeffizienten und der Kanallänge l, so resultiert die „Spezifische Kanalklassen-Durchlässigkeit":

$$(D)_{(i-1)i} \cdot \eta \cdot l = \frac{1}{8} (r^2 \cdot r^2 \pi \mathfrak{N})_{(i-1)i} \text{ (Poren)} \qquad (10a)$$

$$(D)_{(i-1)i} \cdot \eta \cdot l = \frac{1}{3} (\beta^2 2\beta \mathfrak{L})_{(i-1)i} \text{ (Spalten)}. \qquad (10b)$$

Die Durchlässigkeit bzw. die spezifische Durchlässigkeit, die das Kanalsystem nach Überschreitung des maximalen Druckes p_{max} zeigt, muß offenbar mit der Summe aller „Kanalklassen-Durchlässigkeiten" bzw. aller „Spezifischen Kanalklassen-Durchlässigkeiten" identisch sein:

$$D_0 = \sum_{i=01}^{i=(z-1)z} D_{(i-1)i} = \frac{u}{p'} \qquad p' > p_{max} \qquad (11)$$

$$(D_0)\, l\eta = \eta \cdot l \cdot \sum_{i=01}^{i=(z-1)z} (D_{(i-1)i}). \qquad (12)$$

Diese aus der Verteilungskurve berechneten D_0-Werte kann man nun mit derjenigen Durchlässigkeit D vergleichen, die dasselbe Kanalsystem bei grenzflächenfreier Strömung zeigt, wenn man seine sämtlichen Kanäle mit Wasser füllt und nur Wasser durch sie hindurchfließen läßt.

Wenn bei der Aufnahme der „u—p-Kurve" der äußere Druck zur Öffnung der kleinsten Kanäle nicht ausreichte, so muß das jetzt durch unterschiedliche D_0- und D-Werte zum Ausdruck kommen.

3. Die Berechnung der Kanallänge (l).

Eine Pore vom Radius r cm und der Länge l cm sei, entsprechend der Fig. 3, mit der Phase I und der E-Behälter mit der Phase II gefüllt.

Ihre Viskositätskoeffizienten betragen η_1 bzw. η_2 Poisen. (Der Index 1 bezieht sich stets auf die verdrängte und der Index 2 auf die verdrängende Phase.)

Für den Durchtritt der Phasengrenze durch die Pore kann man sich das heteroviskose Phasenpaar durch eine isoviskose Phase vom

Viskositätskoeffizienten $(\eta_1 + \eta_2)/2$ ersetzt denken.

Beträgt der äußere Druck p dyn/qcm und der kapillare Gegendruck $p_E = 2\sigma/r$ dyn/qcm, so erfolgt die Wanderung der Phasengrenze unter der konstanten Druckdifferenz von $(p - p_E)$ dyn/qcm.

Bezeichnen wir die Zeit, die die Phasengrenze unter dieser Druckdifferenz gebraucht, um die Porenlänge l zu durchwandern mit t_A^* sec., so gilt nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz

$$r^2 \pi l = \frac{r^4 \pi (p - p_E) t_A^*}{8 l (\eta_1 + \eta_2)/2} \text{ ccm.}$$

Für die Porenlänge findet man daraus:

$$l = \tau \sqrt{\frac{(p - p_E) t_A^*}{4 (\eta_1 + \eta_2)}} \text{ cm.} \qquad \text{(III a)}$$

Für einen Spalt von der halben Spaltbreite β findet man in ähnlicher Weise:

$$l = \beta \sqrt{\frac{(p - p_E) t_A^*}{1{,}5 (\eta_1 + \eta_2)}} \text{ cm.} \qquad \text{(III b)}$$

Führt man die Messung nicht bei einem konstanten äußeren Druck p durch, sondern mit einem Druck, der mit konstanter Steiggeschwindigkeit (a dyn/qcm sec) von $p = 0$ auf $p = at$ ansteigt (Schlesinger'sche Methode)[6], so erhält man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen für die Berechnung der Kanallänge das Gleichungspaar:

$$l = \frac{a t_A r - 2 \cdot \sigma}{\sqrt{8 a (\eta_1 + \eta_2)}} \text{ cm} \qquad \text{(III c)}$$

$$l = \frac{a t_A \beta - \sigma}{\sqrt{3 a (\eta_1 + \eta_2)}} \text{ cm.} \qquad \text{(III d)}$$

Die Kombination mit dem Gleichungspaar I führt ohne weiteres zu einer Berechnung der wahren Kanallänge, wenn man die Austrittszeit der Phasengrenze genau bestimmen kann.

Unter Verwendung dieser Gleichungen läßt sich also auch für ein homokapillares Kanalsystem die Kanallänge bestimmen, da in die Formeln die Kanalzahl nicht eingeht.

Überträgt man sie auch auf polykapillare Kanalsysteme, deren Kanäle sämtlich die gleiche Länge besitzen, so ist sie auch auf diese anwendbar, sofern der äußere Druck nur größer ist als $p = p_{min}$.

Besitzen die Kanalklassen untereinander eine verschiedene Länge, so läßt sich vielleicht noch für jede Kanalklasse eine rohe Angabe über ihre Kanallänge machen. Setzt sich aber jede Kanalklasse aus Kanälen verschiedener Länge zusammeln, so wird die Anwendung der Formen ziemlich fragwürdig, denn innerhalb einer Kanalklasse kann jetzt ein kurzer Kanal dieselbe Austrittszeit besitzen wie ein besonders langer Kanal einer gröberen Kanalklasse.

Allerdings müßte dieser Längenunterschied schon ein ziemlich großer sein, denn man muß beachten, daß die Kanalweite mit der dritten oder vierten Potenz in die Strömungsgleichung eingeht, während die Kanallänge nur mit der ersten Potenz ins Gewicht fällt.

Diese Überlegungen beziehen sich natürlich auch auf den Einfluß verschiedener Kanallängen auf die hier berechneten Verteilungskurven.

4. Die Bedeutung der Wartezeit (t_A^*) für die richtige Ermittlung der „u—p-Kurve".

Wir haben bislang immer stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß die experimentelle „u—p-Kurve" wirklich den mathematischen Voraussetzungen entspricht. Wenn wir uns aber klar machen, daß das Prinzip der Erbe'schen Methode auf der Kombination einer Gleichgewichtsmethode (Cantor'sche Formel) mit einer Durchflußmethode (Hagen-Poiseuille'sches Gesetz) beruht, so ist es einleuchtend, daß der die Strömungsgeschwindigkeit u bedingende äußere Druck p nur dann zur Berechnung der Kanalweite nach Cantor benutzt werden kann, wenn er mit dem kapillaren Gegendruck wirklich identisch ist $(p = p_E)$.

Wenn das aber der Fall ist, so muß die Strömungsgeschwindigkeit $u = 0$ sein, denn sonst wäre es kein Druckgleichgewicht.

Die Messung einer Strömungsgeschwindigkeit bei dem Druck p und die Benutzung dieses Druckwertes zur Berechnung der Kanalweite nach Cantor führt also zweifellos stets zu einem zu kleinen Zahlenwert für die Kanalweite.

Da dieser Fehler nicht zu beseitigen ist, so können wir uns nur fragen, wie wir ihn möglichst klein zu halten vermögen.

a) Die Berechnung der Wartezeit (t_A^*).

Die wichtigste Frage betrifft zunächst die Größe der Wartezeit, die wir warten müssen, damit die Phasengrenze einen Kanal von bestimmter Weite und der Länge l unter der konstanten Druckdifferenz $(p - p_E)$ völlig durchwandert.

Die zur Berechnung dieser Wartezeit zu benutzenden Formeln sind schon in dem Gleichungspaar (III a und III b) angegeben.

Wir wollen sie, nach Erbe, zweckmäßig umformen, indem wir die treibende Druckdifferenz

$(p—p_E)$ in Prozenten des Gleichgewichtsdruckes p_E angeben und p_E durch die Cantor'sche Formel ausdrücken:

$$\Delta = \frac{(p-p_E)\,100}{p_E}$$

oder

$$p - p_E = \frac{2\sigma \cdot \Delta}{100\, r}\ \text{dyn/qcm (Pore)} \qquad (13\,a)$$

$$p - p_E = \frac{\sigma\, \Delta}{100\, \beta}\ \text{dyn/qcm (Spalte).} \qquad (13\,b)$$

Wir erhalten dann:

$$t_A^* = \frac{200\, l^2\, (\eta_1 + \eta_2)}{r \cdot \sigma\, \Delta}\ \text{sec (Pore)} \qquad (14\,a)$$

$$t_A^* = \frac{150\, l^2\, (\eta_1 + \eta_2)}{\beta \cdot \sigma\, \Delta}\ \text{sec (Spalte).} \qquad (14\,b)$$

In der Tabelle I sind die Wartezeiten für verschiedene Versuchsbedingungen bei einer Überschreitung des Gleichgewichtsdruckes von

$\Delta =$ 1 Proz.
10 Proz. und
100 Proz. angegeben.

Folgende Phasenpaare werden berücksichtigt:

a) „Wasser—Luft" $(W—L)$
Grenzflächenspannung . . $\sigma = 73$ dyn/cm
Viskositätskoeffizient des Wassers . . . . . $\eta_1 = 0{,}01$ Poisen
Viskositätskoeffizient der Luft . . . . . $\eta_2 = 0{,}00018$ „

b) „Wasser—Isobutylalkohol" $(W—I)$
Grenzflächenspannung . . $\sigma = 1{,}8$ dyn/cm
Viskositätskoeffizient des Wassers . . . . . $\eta_1 = 0{,}01$ Poisen
Viskositätskoeffizient des Isobut. Alk. . . . . $\eta_2 = 0{,}04$ „

c) „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol" $(W—M—I)$
(53,1 14,9 32 Vol.-Proz.)
Grenzflächenspannung . $\sigma = 0{,}35$ dyn/cm
Viskosität der wässerigen Phase = Viskosität des Wassers . . . . . $\eta_1 = 0{,}01$ Poisen
Viskosität der Isobut.-Alk.-Phase = Viskosität des Isobut. Alk. . . . . $\eta_2 = 0{,}04$ „

Tabelle I.

	Poren $r = 10^{-5}$ cm			Spalte $\beta = 10^{-5}$ cm		
	Wartezeit in Sekunden (t_A^*)					
$\Delta = \frac{p-p_E}{p_E} \cdot 100$	(W—L) $p_E = 14{,}42$ Atm	(W—I) $= 0{,}356$	(W—M—I) $= 0{,}0691$	(W—L) $= 7{,}21$	(W—I) $= 0{,}178$	(W—M—I) $= 0{,}0346$ Atm.
	Kanallänge = 1,0 cm					
1 Proz.	2785,0	555000	2860000	2090	416000	2145000
10 Proz.	278,5	55500	286000	209	41600	214500
100 Proz.	27,85	5550	28600	20,9	4160	21450
	Kanallänge = 0,1 cm					
1 Proz.	27,85	5550	28600	20,9	4160	21450
10 Proz.	2,785	555	2860	2,09	416	2145
100 Proz.	0,2785	55,5	286	0,209	41,6	214,5
	Kanallänge = 0,01 cm					
1 Proz.	0,2785	55,5	286	0,209	41,6	214,5
10 Proz.	0,02785	5,55	28,6	0,0209	4,16	21,45
100 Proz.	0,002785	0,555	2,86	0,00209	0,416	2,145

Erst nach Ablauf dieser Wartezeiten tritt die grenzflächenfreie Strömung in Erscheinung, die bei dem herrschenden Druck p die Geschwindigkeit u besitzt.

Man sieht, daß diese Wartezeiten außerordentlich große Werte annehmen, wenn sich der äußere Druck dem Gleichgewichtsdruck nähert und die Druckdifferenz $(p—p_E)$ sehr klein wird.

Aber auch bei einem Drucküberschuß von 10 Proz. des Gleichgewichtsdruckes erhält man noch sehr lange Wartezeiten, wenn die Kanallänge und der mittlere Viskositätskoeffizient groß und die Grenzflächenspannung klein ist.

Die hohe Grenzflächenspannung und der kleine mittlere Viskositätskoeffizient des Phasenpaars „Wasser—Luft" wirken sich zwar auf die Wartezeit außerordentlich günstig aus, aber sehr ungünstig auf den äußeren Druck p, der wegen der hohen Grenzflächenspannung dieses Systems 40,5mal größer ist als für das Phasenpaar „Wasser—Isobutylalkohol" und 208mal größer als für das Phasenpaar „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol":

In den meisten Fällen halten die zu messenden Probestücke diese hohen Drucke nicht aus, ohne zu zerbrechen oder sich zu deformieren.

Die Tabelle II enthält die Wartezeiten für verschiedene Porenradien vom Radius $r = a$ und der konstanten Länge $l = 0{,}1$ cm, die bei einem Drucküberschuß von 10 Proz. des Gleichgewichtsdruckes von dem betreffenden Phasenpaar durchströmt werden.

Tabelle II.

Wahrer Porenradius r cm	Gleichgewichtsdruck p_E Atm.	Äußerer Druck p Atm.	Wartezeit t_A* sec	Berechn. Porenradius $r_{ber.} = \frac{r}{1{,}1}$
Phasenpaar: „Wasser—Luft“ $(t_A)_{W-L} = 5{,}02 \cdot 10^{-3} (t_A)_{W-I}$ $(t_A)_{W-L} = 0{,}975 \cdot 10^{-3} (t_A)_{W-M-I}$				
$\cdot 10^{-3}$	0,1442	0,1586	0,02785	$0{,}9091 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	1,442	1,586	0,2785	$0{,}9091 \cdot 10^{-4}$
10^{-5}	14,42	15,86	2,785	$0{,}9091 \cdot 10^{-5}$
10^{-6}	144,2	158,6	27,85	$0{,}9091 \cdot 10^{-6}$
10^{-7}	1442,0	1586,0	278,5	$0{,}9091 \cdot 10^{-7}$
Bei einem Drucküberschuß von 1 Proz. resultiert				
10^{-3}	0,1442	0,1456 usw.	0,2785	$r/1{,}01 = 0{,}9901 \cdot 10^{-3}$
Bei einem Drucküberschuß von 100 Proz. resultiert:				
10^{-3}	0,1442	0,2884 usw.	0,002785	$r/2 = 0{,}5000 \cdot 10^{-3}$
Phasenpaar: „Wasser—Isobutylalkohol“				
10^{-3}	0,00356	0,003916	5,55	$0{,}9091 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	0,0356	0,03916	55,5	$0{,}9091 \cdot 10^{-4}$
10^{-5}	0,356	0,3916	555,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-5}$
10^{-6}	3,56	3,916	5550,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-6}$
10^{-7}	35,6	39,16	55500,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-7}$
Bei einem Drucküberschuß von 1 Proz. resultiert:				
10^{-3}	0,00356	0,003596 usw.	55,50	$r/1{,}01 = 0{,}9901 \cdot 10^{-3}$
Bei einem Drucküberschuß von 100 Proz. resultiert:				
10^{-3}	0,00356	0,00712 usw.	0,555	$r/2 = 0{,}5000 \cdot 10^{-3}$
Phasenpaar: „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol“				
10^{-3}	0,000691	0,0007601	28,6	$0{,}9091 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	0,00691	0,007601	286,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-4}$
10^{-5}	0,0691	0,07601	2860,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-5}$
10^{-6}	0,691	0,7601	28600,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-6}$
10^{-7}	6,91	7,601	286000,0	$0{,}9091 \cdot 10^{-7}$
Bei einem Drucküberschuß von 1 Proz. resultiert:				
10^{-3}	0,000691	0,000698 usw.	286,0	$r/1{,}01 = 0{,}9901 \cdot 10^{-3}$
Bei einem Drucküberschuß von 100 Proz. resultiert:				
10^{-3}	0,000691	0,001382	2,86	$r/2 = 0{,}5000 \cdot 10^{-3}$

Macht man die Annahme, daß in einem beliebigen Probestück von der Dicke d cm die Porenlänge mindestens ebenso groß ist wie die Dicke ($l = d$) oder höchstens 3mal größer ist als die letztere ($l = 3d$), so stellen die Wartezeiten der Tabelle II für $l = d = 0{,}1$ cm und $\Delta = 10$ Proz. Minimalwerte dar. Ist die Porenlänge 3mal größer ($l = 3\,d = 0{,}3$ cm), so sind die Maximalwerte der Wartezeit 9mal größer als die Minimalwerte der Tabelle II.

In der Tabelle III sind diese Maximalwerte für die Porenlänge $l = 3\,d$, und zwar für

$d = 1{,}0$ cm
$= 0{,}1$ cm
$= 0{,}01$ cm angegeben.

Tabelle III.
Maximale Wartezeiten für $l = 3\ d$ und $\Delta = 10$ Proz.

Wahrer Porenradius r cm	$l = 3$ cm $d = 1$ cm	$l = 0{,}3$ cm $d = 0{,}1$ cm	$l = 0{,}03$ cm $d = 0{,}01$ cm
	Phasenpaar: „Wasser—Luft"		
10^{-3}	25,2 Sek.	0,252 Sek.	0,00252 Sek.
10^{-4}	4,2 Min.	2,52 Sek.	0,0252 Sek.
10^{-5}	42,0 Min.	25,2 Sek.	0,252 Sek.
10^{-6}	7,0 Stdn.	4,2 Min.	2,52 Sek.
10^{-7}	2,92 Tage	42,0 Min.	25,2 Sek.
	Phasenpaar: „Wasser—Isobutylalkohol"		
10^{-3}	1,39 Stdn.	50,0 Sek.	0,5 Sek.
10^{-4}	13,9 Stdn.	8,32 Min.	5,0 Sek.
10^{-5}	5,78 Tage	1,39 Stdn.	50,0 Sek.
10^{-6}	1,9 Mon.	13,9 Stdn.	8,32 Min.
10^{-7}	1,58 Jahre	5,78 Tage	1,39 Stdn.
	Phasenpaar: „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol"		
10^{-3}	7,15 Stdn.	4,28 Min.	2,57 Sek.
10^{-4}	2,98 Tage	42,8 Min.	25,7 Sek.
10^{-5}	29,8 Tage	7,14 Stdn.	4,28 Min.
10^{-6}	298,0 Tage	2,98 Tage	42,8 Min.
10^{-7}	8,15 Jahre	29,8 Tage	7,14 Stdn.

Die Aufnahme einer „u—p-Kurve" mit dem Phasenpaar: „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol", aus der sich die Porenradien mit einer Genauigkeit von 10 Proz. ($r_{ber.} = r/1{,}1$) berechnen lassen, verlangt für ein polykapillares Porensystem, dessen Porenradien bis zu $r = 10^{-7}$ cm heruntergehen, folgende maximale Beobachtungszeiten:

Über 9 Jahre, bei einer Dicke des Probestücks von . . . . . $d = 1$ cm
Über 1 Monat, bei einer Dicke des Probestücks von . . . . . 0,1 cm
Über 8 Stunden, bei einer Dicke des Probestücks von . . . . . 0,01 cm

sofern man für die Porenklasse von der Größenordnung $r = 10^{-7}$ cm nur einen einzigen „u—p-Punkt" aufnimmt. Will man hier zwei oder drei Punkte festlegen, so verdoppeln oder verdreifachen sich die Beobachtungszeiten.

Der anzuwendende Maximalwert des äußeren Druckes beträgt über 7 Atm.

Verwendet man zu der Aufnahme der „u—p-Kurve" das Phasenpaar „Wasser—Luft", so verkürzen sich die maximalen Beobachtungszeiten auf den $^1/_{198{,}5}$ Teil der vorhergehenden Werte, während der Maximalwert des äußeren Druckes auf das 208fache steigt und 1442 Atm erreicht.

Daraus folgt, daß man elastisch oder plastisch leicht deformierbare polykapillare Kanalsysteme, in denen Kanalklassen mit sehr kleinen Kanalweiten einen wesentlichen Anteil ausmachen, nur an sehr dünnen Probestücken und mit einem Phasenpaar von geringer Grenzflächenspannung in praktisch möglichen Beobachtungszeiten durch eine „u—p-Kurve" kennzeichnen kann, deren p-Werte eine angenäherte Berechnung der Kanalweite gestatten. Je kleiner die Kanalweite wird, desto mehr wird im allgemeinen — wegen unzureichender Wartezeit — der berechnete Wert die minimale Weite derjenigen Kanalsorten unterschreiten, die bei dem herausgegriffenen äußeren Druck (p) grenzflächenfrei durchströmt werden und in ihrer Gesamtheit die dem Druck p zugehörige Strömungsgeschwindigkeit u liefern. Erst nach unendlich langer Wartezeit fällt die Minimalweite der offenen, d. h. grenzflächenfrei durchströmten Kanäle mit der berechneten Kanalweite zusammen und nimmt die Strömungsgeschwindigkeit u den konstanten Wert an, der sich aus den konstanten u-Werten aller Kanalsorten zusammensetzt, die bei dem Druck p geöffnet sind. Die minimale Weite dieser Kanalsorten reicht dann bis auf einen unendlich kleinen Betrag an die berechnete Kanalweite heran, zu deren Berechnung der herrschende Druck p als „Gleichgewichtsdruck" vorausgesetzt wurde.

Wird die „unendlich lange" Wartezeit nicht eingehalten, so ist es immer ratsam, sich an Hand der Tabelle I, II und III über die Größe der einzuhaltenden endlichen Wartezeiten zu orientieren, um wenigstens über die Unterschreitung des berechneten Wertes unter den wahren Wert der Kanalweite bestimmtere Angaben machen zu können.

Wie sich eine zu schnell aufgenommene „u—p-Kurve" auf die Ermittlung der Kanalzahlverteilung auswirkt, ergibt sich am Schluß des nächsten Abschnittes.

b) Die Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit (u) bei konstantem äußeren Druck (p).

Für die Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit (u) in einem stetigen polykapillaren Kanalsystem bei einem konstanten äußeren Druck (p) sind 3 verschiedene Ursachen verantwortlich zu machen.

Die erste beruht auf der Hetero-Viskosität des Phasenpaares, die zweite auf dem Übergang der grenzflächenhaltigen in eine grenzflächenfreie Strömung und die dritte auf der schon im vorigen Abschnitt beschriebenen Zunahme der grenzflächenfrei durchströmten Kanalklassen mit wachsender Wartezeit.

Um eine Vorstellung über die Größenordnung der durch diese Ursachen bedingten Geschwindigkeitsänderungen zu erhalten, wollen wir einige Beispiele durchrechnen.

a) Der Einfluß der Heteroviskosität des Phasenpaares und des Übergangs der grenzflächenhaltigen in eine grenzflächenfreie Strömung auf die Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem äußerem Druck.

Wir legen den Rechnungen die Phasenpaare „Wasser—Luft", „Wasser—Isobutylalkohol" und „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol" zugrunde.

Die Viskositätskoeffizienten betragen:

Wasser: $\eta_1 = 0{,}01$ Poisen

Luft: $\eta_2 = 0{,}00018$ Poisen

Wasser: $\eta_1 = 0{,}01$ Poisen $\sim$ Wasser + Methylalkohol.

Isobutylalkohol: $\eta_2 = 0{,}04$ Poisen $\sim$ Methyl + Isobutylalkohol.

Bei allen Phasenpaaren möge eine l cm lange Pore vom Radius r cm oder ein homokapillares System dieser Poren mit Wasser gefüllt sein.

Wandert die Phasengrenze unter dem konstanten Druck von $(p—p_E)$ dyn/qcm durch die Pore hindurch, so kann man die Durchtrittszeit des heteroviskosen Phasenpaares unter der Annahme eines isoviskosen Phasenpaares vom Viskositätskoeffizienten $(\eta_1 + \eta_2)/2$ berechnen. Unter dieser Voraussetzung wurde das Gleichungspaar (III) abgeleitet.

Um aber die Strömungsgeschwindigkeit während des Grenzflächen-Durchtritts durch die Pore zu berechnen, wollen wir uns die wassergefüllte Pore in 4 gleich lange Teile zerlegt denken und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in diesen Teilen während des Grenzflächendurchtritts ausrechnen.

Während die Grenzfläche das erste, zweite, dritte und vierte Viertel durchwandert, kann man den Viskositätskoeffizienten des heteroviskosen Phasenpaares ersetzt denken durch folgende Viskositätskoeffizienten eines isoviskosen Phasenpaares gleicher Grenzflächenspannung:

1. Viertel: $\frac{3}{4}\eta_1 + \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2)/2$

2. Viertel: $\frac{2}{4}\eta_1 + \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2)/2 + \frac{1}{4}\eta_2$

3. Viertel: $\frac{1}{4}\eta_1 + \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2)/2 + \frac{2}{4}\eta_2$

4. Viertel: $\frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2)/2 + \frac{3}{4}\eta_2$.

Für den Anfang des ersten Viertels und das Ende des vierten Viertels können wir den Viskositätskoeffizienten des Wassers (η_1) bzw. der Luft oder des Isobutylalkohols (η_2) in Rechnung setzen.

Für die 3 Phasenpaare ergeben sich aus diesen Rechnungen folgende mittleren Viskositätskoeffizienten in den 4 Vierteln.

Tabelle IV.

	Wasser—Luft	Wasser—Isobutylalkohol bzw. Wasser—Methyl-Isobutylalkohol
Anfang	$\eta_1 = 0{,}01$ Poisen	$\eta_1 = 0{,}01$ Poisen
1. Viertel	$\eta_m = 0{,}00877$	$\eta_m = 0{,}01375$
2. Viertel	$= 0{,}00632$	$= 0{,}02125$
3. Viertel	$= 0{,}00386$	$= 0{,}02875$
4. Viertel	$= 0{,}00141$	$= 0{,}03620$
Ende	$\eta_2 = 0{,}00018$	$\eta_2 = 0{,}04$

Unter Benutzung dieser mittleren Viskositätskoeffizienten werden nun nach der Gleichung:

$$u = \frac{r^4 \pi (p - p_E)\,\mathfrak{N}}{8\,\eta_m\, l} \text{ cm/sec} \qquad (15)$$

die mittleren äußeren Strömungsgeschwindigkeiten in den 4 Vierteln berechnet, nachdem wir wieder die Druckdifferenz $(p—p_E)$ in Prozenten des Gleichgewichtsdrucks p_E angegeben haben:

$$(p - p_E) = \frac{2\,\sigma \cdot \Delta}{100\,r},$$

$$u = \frac{r^3 \pi\, \sigma \cdot \Delta\, \mathfrak{N}}{400\,\eta_m \cdot l} \text{ cm/sec.} \qquad (16)$$

Die innere Lineargeschwindigkeit (u_i), mit der sich die Phasengrenzfläche innerhalb der Pore verschiebt, ergibt sich aus der äußeren, die sich auf 1 qcm des Probestücks bezieht, wenn man die letztere durch die Summe der Porenquerschnitte $r^2\pi\,\mathfrak{N}$ dividiert.

$$u_i = \frac{u}{r^2 \pi\, \mathfrak{N}} \qquad (17)$$

$$= \frac{r\,\sigma \cdot \Delta}{400\,\eta_m\, l} \text{ cm/sec.}$$

Die Kenntnis dieser inneren Strömungsgeschwindigkeit gestattet nun ohne weiteres die Berechnung der Zeit, die die Phasengrenzfläche zur Durchwanderung der gesamten Porenlänge (l) oder ihres ersten, zweiten usw. Viertels ($l/4$) gebraucht.

$$t_A^* = \frac{l}{u_i} \qquad (18)$$

$$(t_A^*)_{1/4} = \left(\frac{l}{4\,u_i}\right)_{1/4} \text{ 1. Viertel}$$

$$(t_A^*)_{2/4} = \left(\frac{l}{4\,u_i}\right)_{2/4} \text{ 2. Viertel usw.}$$

Ist der Durchtritt der Phasengrenzfläche erfolgt, so wird der kapillare Gegendruck $(p_E) = 0$ und der herrschende Druck p, der um Δ Prozent größer ist als p_E, wirkt sich voll auf die Strömung der verdrängenden Phase aus.

Von diesem Zeitpunkt ab erfolgt der grenzflächenfreie Durchfluß unter dem konstanten Druck p mit einer konstant bleibenden Strömungsgeschwindigkeit u, sofern es sich um Einzelkanäle oder homokapillare Kanalsysteme handelt.

Die äußere und innere Geschwindigkeit der grenzflächenfreien Strömung berechnet sich nach der Gleichung:

$$u = \frac{r^4 \pi p \cdot \mathfrak{N}}{8 \eta_2 l} \text{ cm/sec.} \qquad (19)$$

Da

$$p = p_E \left(1 + \frac{\Delta}{100}\right)$$

$$= \frac{2\sigma}{r}\left(1 + \frac{\Delta}{100}\right),$$

so kann man auch schreiben:

$$= \frac{r^3 \pi \sigma \cdot \mathfrak{N}}{4 \eta_2 l}\left(1 + \frac{\Delta}{100}\right)$$

$$u_i = \frac{r \cdot \sigma}{4 \eta_2 l}\left(1 + \frac{\Delta}{100}\right). \qquad (20)$$

Tabelle V.

	Wasser—Luft p_E = 14,42 Atm.			Wasser—Isobutylalkohol p_E = 0,356 Atm.			Wasser—Methyl-Isobutylalkohol p_E = 0,0691 Atm.		
	$u\ 10^{12}$ cm/sec	$u_i\ 10^{2}$ cm/sec	t_A* sec	$u\ 10^{12}$ cm/sec	$u_i\ 10^{4}$ cm/sec	t_A* sec	$u\ 10^{15}$ cm/sec	$u_i\ 10^{6}$ cm/sec	t_A* sec
Δ = 1 Proz.									
	p = 14,5642 Atm. $p - p_E$ = 0,1442 Atm.			p = 0,35956 Atm. $p - p_E$ = 0,00356 Atm.			p = 0,0698 Atm. $p - p_E$ = 0,000691 Atm.		
Anfang des 1. Viertels l = 0,1 cm $\eta = \eta_1$	0,573	0,1824	54,8	0,01412	0,45	2220	2,75	8,75	11420
1. Viertel	0,654	0,208	12,0	0,01028	0,324	770	2,00	6,36	3930
2. Viertel l = 0,025	0,906	0,288	8,67	0,00664	0,2115	1182	1,292	4,11	6080
3. Viertel $\eta = \eta_m$	1,485	0,472	5,29	0,00491	0,1565	1598	0,956	3,04	8220
4. Viertel	4,060	1,292	1,935	0,00390	0,1242	2010	0,75	2,38	10500
Ende des 4. Viertels l = 0,1 cm $\eta = \eta_2$	31,80	10,13	0,987	0,00353	0,1126	8880	0,687	2,19	45600
Grenzflächenfreie Strömung, l = 0,1cm $\eta = \eta_2$	3210,0	1023,0	0,00978	0,357	11,38	88	69,3	220,0	454
Δ = 10 Proz.									
	p = 15,86 Atm. $p - p_E$ = 1,44 Atm.			p = 0,3916 Atm. $p - p_E$ = 0,0356 Atm.			p = 0,07601 Atm. $p - p_E$ = 0,00691 Atm.		
Anfang des 1. Viertels	5,73	1,824	5,48	0,1412	4,5	222	27,5	87,5	1142
1. Viertel	6,54	2,08	1,20	0,1028	3,24	77	20,0	63,6	393
2. Viertel	9,06	2,88	0,867	0,0664	2,115	118,2	12,92	41,1	608
3. Viertel	14,85	4,72	0,529	0,0491	1,565	159,8	9,56	30,4	822
4. Viertel	40,60	12,92	0,1935	0,0390	1,242	201,0	7,5	23,8	1050
Ende des 4. Viertels	318,0	101,3	0,0987	0,0353	1,126	888	6,87	21,9	4560
Grenzflächenfreie Strömung	3500,0	1113,0	0,0089	0,389	12,40	80,5	75,5	240,0	416
Δ = 100 Proz.									
	p = 28,84 Atm. $p - p_E$ = 14,42 Atm.			p = 0,712 Atm. $p - p_E$ = 0,356 Atm.			p = 0,1382 Atm. $p - p_E$ = 0,0691 Atm.		
Anfang des 1. Viertels	57,3	18,24	0,548	1,412	45,0	22,2	275,0	875,0	114,2
1. Viertel	65,4	20,8	0,120	1,028	32,4	7,7	200,0	636,0	39,3
2. Viertel	90,6	28,8	0,0867	0,664	21,15	11,82	129,2	411,0	60,8
3. Viertel	148,5	47,2	0,0529	0,491	15,65	15,98	95,6	304,0	82,2
4. Viertel	406,0	129,2	0,01935	0,390	12,42	20,10	75,0	238,0	105,0
Ende des 4. Viertels	3180,0	1013,0	0,00987	0,353	11,26	88,8	68,7	219,0	456,0
Grenzflächenfreie Strömung	6360	2022	0,00494	0,706	22,35	44,7	137,2	436,0	229,0

In der Tabelle V sind die u-, u_i- und t_A*-Werte für eine Pore vom Radius $r = 10^{-5}$ cm und der Länge $l = 0{,}1$ cm bei einem Drucküberschuß von

$$\Delta = 1 \text{ Proz.}$$
$$10 \text{ ,,} \quad \text{und}$$
$$100 \text{ ,,}$$

für die 3 Phasenpaare angegeben.

Betrachten wir zunächst die Zahlenwerte für den Drucküberschuß $\Delta = 1$ Proz., so sehen wir, daß die u-Werte bei dem Phasenpaar „Wasser—Luft" für die grenzflächenhaltige und heteroviskose Strömung zunehmen, weil das Wasser durch Luft verdrängt wird, deren Viskositätskoeffizient nur $^1/_{55}$ des Wasser-Wertes beträgt.

Die Summe der t_A-Werte für die 4 Viertel der Porenlänge stimmt mit der schon früher berechneten Wartezeit (Tabelle I) überein. Auch die für den Anfang des ersten und das Ende des vierten Viertels berechneten inneren Strömungsgeschwindigkeiten liefern t_A*-Werte, deren Summe im Mittel mit der Wartezeit identisch ist.

Bei den beiden anderen Phasenpaaren wird das Wasser durch den 4mal viskoseren Isobutylalkohol verdrängt. Infolgedessen nehmen hier die u-Werte während des Grenzflächendurchtritts ab (vgl. Fig. 9, die diese Verhältnisse für $\Delta = 1$ Proz. graphisch veranschaulicht).

Sobald aber die Grenzfläche die Kapillare durchwandert hat, erfolgt bei allen Phasenpaaren ein diskontinuierlicher Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit, weil sich jetzt wegen des Fortfalls des kapillaren Gegendrucks der herrschende Druck voll auf die grenzflächenfreie und isoviskose Strömung der verdrängenden Phase auswirken kann. Von diesem Zeitpunkt ab muß die bei konstantem Druck gemessene Strömungsgeschwindigkeit dauernd konstant bleiben, sofern — wie vorausgesetzt wurde — eine Einzelkapillare oder ein homokapillares Kanalsystem durchströmt werden. Wie sich die Strömungsgeschwindigkeit in einem stetigen polykapillaren Kanalsystem verhält, werden wir im nächsten Abschnitt diskutieren.

Bei einem Drucküberschuß von 1 Proz. setzt die grenzflächenfreie Strömung mit einer etwa 100mal größeren Geschwindigkeit ein, als sie am Ende der grenzflächenhaltigen Strömung herrscht.

Bei einem Drucküberschuß von 10 bzw. 100 Proz. springt die Geschwindigkeit der grenzflächenfreien Strömung auf das etwa 10- bzw. 2fache des Geschwindigkeits-Endwertes der grenzflächenhaltigen Strömung.

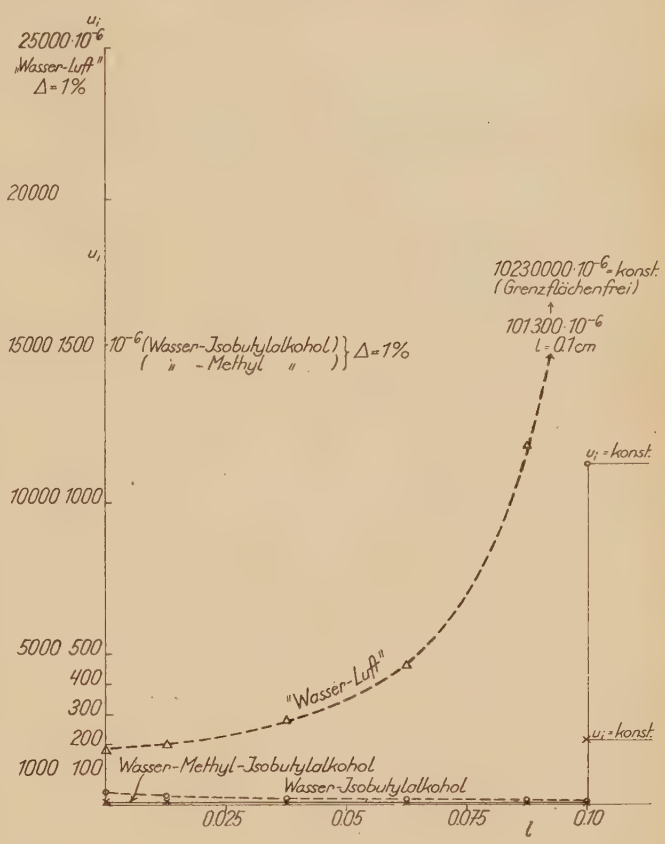


Fig. 9

Die Absolut-Werte dieser grenzflächenhaltigen Strömung verhalten sich für die 3 Phasenpaare wie:

$$u_{W—L} : u_{W—I} : u_{W—M—I} = 1 : \frac{1}{9000} : \frac{1}{46\,400}.$$

Dieser starke Rückgang der Strömungsgeschwindigkeit ist dadurch bedingt, daß einerseits die Viskosität des Isobutylalkohols 222mal größer ist als die der Luft und anderseits die äußeren Drucke bei dem Phasenpaar „Wasser—Isobutylalkohol" bzw. „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol" nur $\frac{1}{40{,}6}$ bzw. $\frac{1}{209}$ der bei dem Phasenpaar „Wasser—Luft" herrschenden Drucke betragen.

Für die Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit (u) beim Durchtritt eines heteroviskosen Phasenpaares durch eine Kapillare können wir also 2 verschiedene Perioden unterscheiden:

Die zeitlich ersten Änderungen beruhen auf der Heteroviskosität des Phasenpaars. Jenachdem ob die Viskosität des verdrängenden Mediums kleiner oder größer ist als die des verdrängten, nimmt die Strömungsgeschwindigkeit während der grenzflächenhaltigen Strömung zu oder ab.

Die absoluten Werte der Strömungsgeschwindigkeit sind in dieser Periode wegen des zu überwindenden kapillaren Gegendrucks klein, sofern der Drucküberschuß nicht groß ist.

Macht man durch irgendeinen Zusatzstoff die Viskositätskoeffizienten der beiden Phasen gleich, ohne ihre Grenzflächenspannung zu verändern, so kann man auch die Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit in dieser Periode zum Verschwinden bringen, da es sich dann um eine isoviskose grenzflächenhaltige Strömung handelt.

Sobald mit dem Durchtritt der Phasengrenzfläche die grenzflächenhaltige Strömung in eine grenzflächenfreie übergeht, setzt die zweite Periode ein, die nur aus einem plötzlichen Geschwindigkeitssprung auf einen wesentlich höheren Absolutwert besteht, der sich dann nicht mehr verändert.

Für die praktische Aufnahme einer „*u*—*p*-Kurve" an einer Einzelkapillare oder an einem homokapillaren Kanalsystem können sich diese beiden Perioden folgendermaßen auswirken:

Im allgemeinen wird man mit den bislang beschriebenen Apparaturen die kleinen Geschwindigkeitswerte der grenzflächenhaltigen Strömung kaum messen können. Man stellt nur nach einer bestimmten Beobachtungszeit den Einsatz der grenzflächenfreien Strömung fest. Man mißt den Zahlenwert ihrer äußeren Strömungsgeschwindigkeit und kontrolliert ihre Konstanz.

Arbeitet man aber mit einer Meßapparatur, die auch die kleinen *u*-Werte der grenzflächenhaltigen Strömung frei von Wärmeeffekten zu messen gestattet, so liefert offenbar die Feststellung der Zeitdifferenz zwischen Ende und Einsatz der grenzflächenhaltigen Strömung sofort die Wartezeit t_A*, die man nun entweder bei bekanntem Drucküberschuß (Δ) zur Berechnung der Kanallänge oder bei bekannter Länge (l) zur Berechnung des Drucküberschusses verwenden kann.

In allen Fällen läßt die hohe Strömungsgeschwindigkeit und die geringe Wartezeit das Phasenpaar „Wasser—Luft" den beiden anderen Phasenpaaren weit überlegen erscheinen, sofern man die hohen Drucke in Kauf nehmen kann.

β) Der Einfluß des polykapillaren Aufbaus eines Kanalsystems auf die Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem äußerem Druck.

Bei einer Einzelkapillare oder einem homokapillaren Kanalsystem tritt eine Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem äußeren Druck nur während der heteroviskosen und grenzflächenhaltigen Strömung und beim Übergang der grenzflächenhaltigen Strömung in die grenzflächenfreie ein. Sobald diese Strömungsart erreicht ist, muß die durch den konstanten äußeren Druck hervorgerufene Strömungsgeschwindigkeit zeitlich konstant bleiben.

Diese beiden Perioden müssen natürlich auch bei polykapillarem Kanalsystem in Erscheinung treten.

Darüber hinaus tritt aber noch eine dritte Periode auf, in der auch die vorher konstante Geschwindigkeit der grenzflächenfreien Strömung durch eine Einzelkapillare oder ein homokapillares Kanalsystem infolge Überlagerung mit grenzflächenfreien und grenzflächenhaltigen Strömungen durch engere Kanäle inkonstant wird, so daß man — streng genommen — überhaupt nicht mehr eine einwandfreie „*u*—*p*-Kurve" aufnehmen kann, weil innerhalb des Variationsintervalls der sich stetig ändernden Kanalweite die Messung der wahren dem Druck p zugehörigen Strömungsgeschwindigkeit jedesmal eine unendlich lange Wartezeit erforderlich macht (vgl. S. 180).

Mit anderen Worten: In dem Variationsintervall der sich stetig ändernden Kanalweite kann bei einem konstanten äußeren Druck p die Strömungsgeschwindigkeit niemals zeitlich konstant werden, sondern kann sich mit wachsender Wartezeit nur asymptotisch einem Grenzwert nähern.

Einige Beispiele mögen dies erläutern:

In dem Variationsintervall des Porenradius eines polykapillaren Porensystems möge an einer beliebigen Stelle das Klassenintervall Δr durch die Radien:

$$r = 10^{-5}\ \text{cm} \quad \text{und} \quad r = 0{,}9091 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}$$

begrenzt sein. In diesem Klassenintervall sollen noch 7 andere Porensorten vorhanden sein:

$r = 0{,}99 \cdot 10^{-5}$ cm
$0{,}98$ „
$0{,}96$ „
$0{,}94$ „
$0{,}92$ „
$0{,}915$ „
$0{,}910$ „

Die Länge aller Poren möge $l = 0{,}1$ cm betragen und für jede Porensorte möge die Porenzahl $\mathfrak{N} = 1$ pro qcm sein.

Alle Poren sind mit Wasser gefüllt, das durch Luft oder Isobutylalkohol- oder Methyl-Isobutylalkohol verdrängt werden soll.

Wir wollen nun annehmen, es handele sich um die Aufnahme einer „*u*—*p*-Kurve" mit dem Phasenpaar „Wasser—Luft".

Die Aufnahme möge soweit fortgeschritten sein, daß unter der Einwirkung des äußeren Druckes $p = 14{,}42$ Atm (Gleichgewichtsdruck für die Porensorte $r = 10^{-5}$ cm) alle Poren, deren Radius größer als 10^{-5} cm ist, grenzflächenfrei durchströmt werden. Die Summe der Strömungsgeschwindigkeiten möge für alle offenen Porensorten den konstanten Wert $u = a$ erreicht haben. Jetzt lassen wir diskontinuierlich den äußeren Druck auf $p = 15{,}86$ Atm (Gleichgewichtsdruck für die Porensorte $r = 0{,}9091 \cdot 10^{-5}$ cm) anwachsen und bestimmen zunächst die Zeit, die wir warten müssen, bis die Phasengrenzfläche die obigen Porensorten unter dem Drucküberschuß ($15{,}86 - p_E$) durchwandert hat (t_A^*). Dann berechnen wir die äußere Strömungsgeschwindigkeit (u cm/sec), die die grenzflächenfreie Strömung nach Ablauf dieser Wartezeit — also nach Fortfall des kapillaren Gegendrucks — unter dem Druck $p = 15{,}86$ Atm annimmt (Gl. 19).

Addieren wir die nach einer bestimmten Wartezeit herrschenden Geschwindigkeiten der grenzflächenfreien Strömung, so muß die Summe — unter Vernachlässigung der kleinen Beträge für die grenzflächenhaltige Strömung — den gemessenen Geschwindigkeitszuwachs darstellen, den die Druckerhöhung von $p = 14{,}42$ auf $p = 15{,}86$ nach einer Wartezeit von t_A^* Sekunden zu der Geschwindigkeit $a \cdot 15{,}86/14{,}42$ geliefert hat.

$$\sum_{t=0}^{t=t_A^*} u_t$$

In der Tabelle VI sind die Ergebnisse dieser Rechnungen für die 3 Phasenpaare zusammengestellt.

Tabelle VI.

Porenradius r cm	Gleichgewichtsdruck p_E Atm.	Wartezeit t_A^* sec	u cm/sec bei $p = \frac{2\sigma}{0{,}9091 \cdot 10^{-5}}$	$\sum_{t=0}^{t=t_A^*} u_t$
„Wasser—Luft", $\sigma = 73$ dyn/cm, $p = 15{,}86$ Atm.				
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	14,42	2,785	$3{,}50 \cdot 10^{-9}$	$3{,}50 \cdot 10^{-9}$
0,99	14,55	3,39	3,36	6,86
0,98	14,71	3,65	3,23	10,09
0,96	15,01	5,21	2,97	13,06
0,94	15,32	8,55	2,73	15,79
0,92	15,66	25,3	2,50	18,29
0,915	15,75	51,2	2,45	20,74
0,910	15,83	197,0	2,39	23,13
0,9091	$p = 15{,}86$	∞	2,385	25,515
„Wasser—Isobutylalkohol", $\sigma = 1{,}8$ dyn/cm, $p = 0{,}3916$ Atm.				
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,3555	555,0	$3{,}89 \cdot 10^{-11}$	$3{,}89 \cdot 10^{-11}$
0,99	0,359	634,0	3,725	7,615
0,98	0,363	730,0	3,580	11,195
0,96	0,371	1025,0	3,300	14,495
0,94	0,378	1742,0	3,15	17,645
0,92	0,386	4070,0	2,78	20,425
0,915	0,3885	15950,0	2,72	23,145
0,910	0,3905	48300,0	2,66	25,805
0,9091	$p = 0{,}3916$	∞	2,645	28,450
„Wasser—Methyl-Isobutylalkohol", $\sigma = 0{,}35$ dyn/cm, $p = 0{,}07601$ Atm.				
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,0691	2860,0	$7{,}56 \cdot 10^{-14}$	$7{,}56 \cdot 10^{-14}$
0,99	0,0698	3240,0	7,25	14,81
0,97	0,0705	3720,0	6,96	21,77
0,96	0,0720	5300,0	6,42	28,19
0,94	0,0735	9050,0	5,90	34,09
0,92	0,0751	26200,0	5,41	39,50
0,915	0,0755	47900,0	5,29	44,79
0,910	0,0759	242000,0	5,18	49,97
0,9091	$p = 0{,}07601$	∞	5,15	55,12

Einen bequemen Überblick über die Zunahme der Strömungsgeschwingkeit (u) bei einem konstanten Druck (p) mit wachsender Wartezeit (t_A*) gibt die graphische Darstellung in der Fig. 10, die sich auf das Phasenpaar „Wasser—Luft" bezieht.

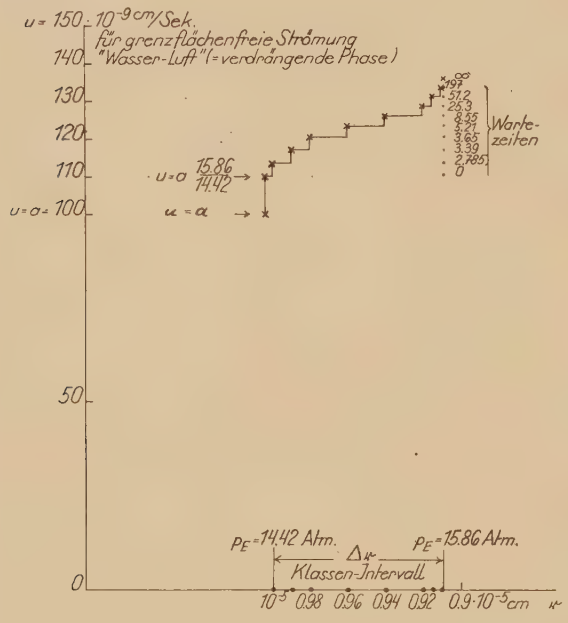


Fig. 10

Auf der Abszisse ist das Klassenintervall von $r = 10^{-5}$ bis $r = 0{,}9091 \cdot 10^{-5}$ cm mit den in ihm enthaltenen Porenklassen dargestellt.

Auf der Ordinate ist die herrschende äußere Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen.

Bei einem Druck von $p = 14{,}42$ Atm. möge nach unendlich langer Wartezeit die äußere Strömungsgeschwindigkeit durch alle Poren, die größer als $r = 10^{-5}$ cm sind, insgesamt $u = a = 100 \cdot 10^{-9}$ cm/sec betragen.

Zur Zeit $t_A^* = 0$ wird jetzt der äußere Druck auf $p = 15{,}86$ Atm. momentan gesteigert. Die Strömungsgeschwindigkeit durch alle Poren, die größer als 10^{-5} cm sind, steigt sofort von $u = a$ auf $u = a \cdot 15{,}86/14{,}42 = 110 \cdot 10^{-9}$ cm/sec. In allen Poren, die gleich oder kleiner als $r = 10^{-5}$ cm und größer als $r = 0{,}9091 \cdot 10^{-5}$ cm sind, setzt sofort eine grenzflächenhaltige und heteroviskose Strömung ein, deren Geschwindigkeit offenbar um so kleiner ist je näher der zu überwindende kapillare Gegendruck in der betreffenden Porenklasse an die Größe des äußeren Druckes ($p = 15{,}86$ Atm.) heranreicht.

Alle diese Beiträge der grenzflächenhaltigen Strömung zu der Strömungsgeschwindigkeit $u = 15{,}86/14{,}42$ cm/sec wollen wir vernachlässigen und nur die Anteile berücksichtigen, die die grenzflächenfreie und isoviskose Strömung unter dem vollwirksamen äußeren Druck ($p = 15{,}86$ Atm.) mit wachsender Beobachtungszeit liefert.

Nach einer Wartezeit von 2,785 Sekunden tritt in der Porensorte $r = 0{,}99 \cdot 10^{-5}$ cm grenzflächenfreie und isoviskose Strömung auf. In diesem Zeitpunkt steigt die Strömungsgeschwindigkeit sprunghaft von $110 \cdot 10^{-9}$ auf $113{,}5 \cdot 10^{-9}$ cm/sec. Nach einer Wartezeit von 3,39 Sekunden öffnen sich die Poren vom Radius $r = 0{,}98 \cdot 10^{-5}$ cm und die Strömungsgeschwindigkeit springt weiter auf den Wert $u = 116{,}86 \cdot 10^{-9}$ cm/sec usw.

Die kleinste Porensorte des Intervalls vom Radius $r = 0{,}910 \cdot 10^{-5}$ cm wird erst nach einer Wartezeit von 197 Sekunden grenzflächenfrei durchströmt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit von $130{,}74 \cdot 10^{-9}$ auf den bei dem Druck $p = 15{,}86$ Atm. konstanten Endwert von $u = 133{,}13 \cdot 10^{-9}$ cm/sec ansteigt.

Wenn man also an dem von uns betrachteten Porensystem eine „u—p-Kurve" aufnimmt, so würde man bei dem äußeren Druck $p = 14{,}42$Atm., nach „unendlich" langer Wartezeit die Strömungsgeschwindigkeit $u = a = 100 \cdot 10^{-9}$ cm/sec messen. Steigert man nun den äußeren Druck auf $p = 15{,}86$Atm., so erhält man mit wachsender Wartezeit wachsende u-Werte, obschon der äußere Druck konstant ist. Erst nach einer Wartezeit von 197 Sekunden würde sich eine konstante Strömungsgeschwindigkeit einstellen. Steigert man den äußeren Druck weiter, bevor sich diese konstante Endgeschwindigkeit eingestellt hat, so wird nicht nur die bei dem Druck $p = 15{,}86$ Atm. gemessene Strömungsgeschwindigkeit falsch gemessen, sondern auch die bei dem nächst höheren Druck, denn die früher noch nicht geöffneten Porenklassen öffnen sich nun als erste in dem nächsten Klassenintervall und verfälschen dadurch die Porenzahl einer Porenklasse von kleinerem Radius.

Wird auch nach diesem zweiten Druckanstieg die Wartezeit bis zur Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit nicht eingehalten, und bei allen weiteren Drucksteigerungen ebenso verfahren, so liefert die zu schnell aufgenommene „u—p-Kurve" eine falsche Porenzahl-Verteilung, deren Fehler darin besteht, daß die nächst kleinere Porenklasse auf Kosten der vorhergehenden eine zu große Porenzahl aufweist.

Die Nichteinhaltung einer ausreichenden Wartezeit wird im allgemeinen um so wahrscheinlicher sein, je größer ihr Absolutwert ist.

Die Phasenpaare mit kleiner Grenzflächenspannung und hohem Viskositätswert für die verdrängende Phase sind deshalb in den meisten praktischen Fällen für eine möglichst genaue Aufnahme der „*u*—*p*-Kurve" wenig geeignet. Das Phasenpaar „Wasser—Luft" — mit Luft als verdrängende Phase — gestattet eine viel bessere Angleichung der praktischen Wartezeit an die theoretische, und deshalb eine genauere Ermittlung der wahren „*u*—*p*-Kurve", als es bei den beiden anderen Phasenpaaren der Fall ist.

Nur bei sehr kleinen Kanallängen kann man mit diesen Phasenpaaren die theoretische Wartezeit experimentell erreichen (vgl. Tabelle III).

Um die relativ hohen äußeren Drucke bei dem Phasenpaar „Wasser—Luft" zu vermeiden, wäre es wünschenswert, ein Phasenpaar zu besitzen, dessen Grenzflächenspannung etwa 10 dyn/cm beträgt und dessen verdrängende Phase aus Luft oder einem anderen Gas besteht.

5. Die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve nach Grabar und Nikitine.

Die experimentelle Aufnahme der „*u*—*p*-Kurve" wird von Grabar und Nikitine in derselben Weise durchgeführt, wie sie von Erbe beschrieben und von Pisa zuerst angewandt wurde.

Nur die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve ist eine verschiedene:

Erbe approximiert in leicht verständlicher Weise die experimentelle „*u*—*p*-Kurve" durch eine Treppenkurve aus äquidistanten Kanalklassen.

Die absolute oder prozentuale Kanalzahl jeder Kanalklasse berechnet sich dann aus dem Höhenunterschied der Treppenstufen, d. h. aus den Differenzen der Strömungsgeschwindigkeit.

Grabar und Nikitine ersetzen dieses grobe Verfahren durch eine Methode, die in mathematischer Hinsicht eine vollkommene Lösung des Problems darstellt.

a) Die Kanalzahl-Summenkurve und die Kanalzahl-Differentialkurve. Wir bezeichnen die Gesamtzahl der auf 1 qcm des Probestücks vorhandenen Porenöffnungen, deren Radius in dem Variationsintervall des Porenradius von

$$r_{max} \text{ bis } r_{min}$$

jeden beliebigen Zahlenwert aufweisen kann (stetiges polykapillares Porensystem), mit $(Z_r)_0$.

Die Zahl derjenigen Poren, deren Radius größer als r ist, möge durch Z_r gekennzeichnet sein.

Als Grenzfälle treten dann auf:

$$Z_r = (Z_r)_0 \text{ für } r = r_{min} \qquad (21a)$$
$$Z_r = 0 \quad \text{für } r = r_{max}.$$

In der Fig. 11 ist die Porensummenkurve, d. h. die Abhängigkeit der Porenzahl Z_r vom Radius r für ein beliebiges polykapillares Porensystem dargestellt.

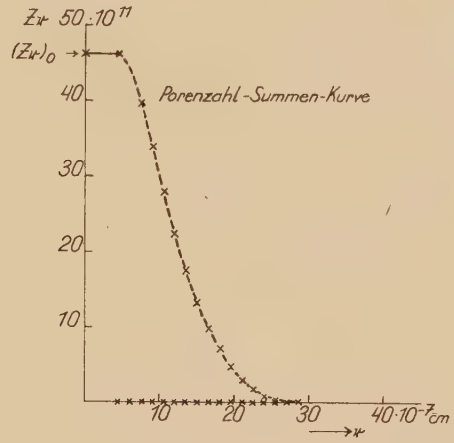


Fig. 11 a

Phasenpaar Wasser-Methyl-Isobutyl-Alkohol σ=0.35 Dyn/cm		
$z \cdot \Delta r = r_{max} - r_{min}$ $= 28.5 \cdot 10^{-7} - 4.5 \cdot 10^{-7}$ cm $= 24 \cdot 10^{-7}$ cm $\Delta r = 1.5 \cdot 10^{-7}$ cm $z = 16$		
$i = 0$	$r = 28.5 \cdot 10^{-7}$	$p_0 = 0.242$ Atm.
1	27.0 "	0.256 "
2	25.5 "	0.271 "
3	24.0 "	0.288 "
4	22.5 "	0.300 "
5	21.0 "	0.329 "
6	19.5 "	0.354 "
7	18.0 "	0.384 "
8	16.5 "	0.418 "
9	15.0 "	0.461 "
10	13.5 "	0.512 "
11	12.0 "	0.576 "
12	10.5 "	0.658 "
13	9.0 "	0.769 "
14	7.5 "	0.921 "
15	6.0 "	1.152 "
16	$r_{16} = 4.5$ "	$p_{16} = 1.153$ "

Fig. 11b

Man erkennt daraus, daß Z_r mit wachsendem Porenradius stets abnimmt oder konstant bleibt. Das Differential dZ_r/dr hat also entweder ein negatives Vorzeichen oder den Wert 0.

Rechnet man nicht mit der absoluten, sondern mit der prozentualen Porenverteilung, so wird auf der Ordinate der Ausdruck:

$$q_r = \frac{100 Z_r}{(Z_r)_0}$$

aufgetragen, dessen Zahlenwert für die obigen Grenzfälle 100 bzw. 0 beträgt.

Handelt es sich um spaltförmige Kanäle, so bezeichnet $(Z_\beta)_0$ die Gesamtlänge aller Spaltöffnungen in cm pro qcm des Probestücks und Z_β die Gesamtlänge derjenigen Spaltöffnungen, deren halbe Spaltbreite größer als β ist.

Die Grenzfälle lauten:

$$Z_\beta = (Z_\beta)_0 \text{ für } \beta = \beta_{min} \qquad (21b)$$
$$Z_\beta = 0 \quad \text{für } \beta = \beta_{max}.$$

Für die prozentuale Verteilung gilt entsprechend:

$$q_\beta = \frac{100 Z_\beta}{(Z_\beta)_0}.$$

Die Kenntnis der Kanalzahl-Summenkurve gibt ohne weiteres Auskunft über die absolute oder prozentuale Zahl derjenigen Kanäle (dZ_r bzw. dZ_β), deren Kanalweite an einer beliebigen Stelle des Variationsintervalls in dem äquidistanten Klassenintervall von r bis $r + dr$ bzw. β bis $\beta + d\beta$ liegt.

Trägt man den Richtungskoeffizienten der absoluten oder prozentualen Kanalzahl-Summenkurve

$$\left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) \text{ bzw. } \left(-\frac{dZ_\beta}{d\beta}\right)$$

als Funktion der Kanalweite (r bzw. β) auf, so resultiert die absolute oder prozentuale Kanalzahl-Differentialkurve.

In der Fig. 12 ist eine absolute Porenzahl-Differentialkurve dargestellt.

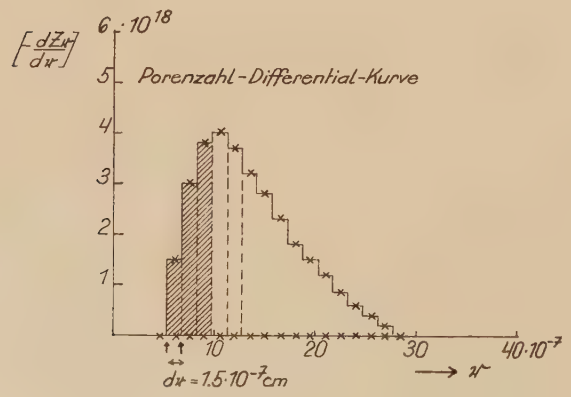


Fig. 12

Die absolute Porenzahl ($d Z_r$) in dem äquidistanten Klassenintervall (dr) an der Stelle r ergibt sich aus der Beziehung:

$$|d Z_r| = \left(-\frac{dZr}{dr} \cdot dr\right) = \left(-\frac{d q_r}{dr} \frac{(Z_r)_0}{100} dr\right) \qquad (22a)$$
$$|d q_r| = \left(-\frac{d q_r}{dr} dr\right).$$

Für die Spalten gilt entsprechend:

$$|dZ_\beta| = \left(-\frac{d Z_\beta}{d\beta} d\beta\right) = \left(-\frac{dq_\beta}{d\beta} \frac{(Z_\beta)_0}{100} d\beta\right) \qquad (22b)$$
$$|dq_\beta| = \left(-\frac{dq_\beta}{d\beta} d\beta\right).$$

Die Kenntnis der Kanalzahl-Differentialkurve ermöglicht also ebenfalls eine genaue Angabe über die absolute oder prozentuale Kanalzahl in dem Klassenintervall dr bzw. $d\beta$ an der Stelle r bzw. β.

Der schraffierte Teil der Fig. 12 entspricht dem Produkt

$$\left(-\frac{dZ_r}{dr} dr\right)$$

an der Stelle r und damit der absoluten Porenzahl dZ_r, deren Radius zwischen r und $r + dr$ liegt.

Diese Kanalzahl-Differentialkurve spielt nun bei Grabar und Nikitine eine sehr wichtige Rolle, da sich das Differential dZ_r/dr bzw. $dZ_\beta/d\beta$ aus der experimentellen „u—p-Kurve" leicht ermitteln läßt.

b) Die Ermittlung der Kanalzahl-Differentialkurve aus der „u—p-Kurve".

Die äußere Geschwindigkeit einer grenzflächenfreien Strömung durch Poren, deren Radius zwischen r und $r + dr$ liegt, beträgt — praktisch genommen — bei dem Druck $p = 2\sigma/r$:

$$\frac{r^4 \pi p}{8 \eta l} \left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) dr \text{ cm/sec.} \qquad (23)$$

Der Ausdruck $\left(\frac{-dZr}{dr}\right) \cdot dr$ stellt darin die absolute Zahl der Poren vom Radius r bis $r + dr$ dar.

Die gesamte äußere Strömungsgeschwindigkeit für alle Poren vom Radius r bis r_{max} beträgt dann unter dem obigen Druck:

$$u = \frac{\pi p}{8 \eta l} \int_r^{r_{max}} r^4 \left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) dr \text{ cm/sec} \qquad (24)$$

oder

$$\frac{u}{p} = \frac{\pi}{8 \eta l} \int_r^{r_{max}} r^4 \left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) dr.$$

Die Differentiation dieser Gleichung nach r liefert:

$$\frac{d\left(\frac{u}{p}\right)}{dp}\frac{dp}{dr} = \frac{\pi}{8\eta l}\left| r^4 \cdot \left(-\frac{dZ_r}{dr}\right)\right|_r^{r_{max}} \quad (25)$$

Da Z_r für $r = r_{max}$ gleich 0 ist, so resultiert:

$$\left(+\frac{dZ_r}{dr}\right) = \frac{8\eta l}{\pi r^4}\,\frac{\frac{p\,du - u\,dp}{p^2}}{dp}\,\frac{dp}{dr}.$$

Berücksichtigt man, daß

$$r = \frac{2\sigma}{p} \text{ und } \frac{dp}{dr} = -\frac{2\sigma}{r^2}$$

ist, so liefert die Substitution schließlich:

$$\left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) = \frac{\eta l \cdot p^4}{4\pi\sigma^5}\left(p\frac{du}{dp} - u\right)\frac{1}{\text{cm}} \cdot \frac{1}{\text{cm}^2}. \quad (26\,a)$$

Für Spalten findet man in analoger Weise:

$$\left(-\frac{dZ_\beta}{d\beta}\right) = \frac{1{,}5\,\eta l\, p^3}{\sigma^4}\left(p\frac{du}{dp} - u\right)\frac{1}{\text{cm}^2} \quad (26\,b)$$

$$\frac{dZ_r}{dr} = \frac{p}{6\pi\cdot\sigma} \cdot \frac{dZ_\beta}{d\beta}. \quad (26\,a/26\,b)$$

Ist die Kanallänge, die natürlich auch hier für alle Kanalklassen als gleich angenommen werden muß, bekannt, so läßt sich der Zahlenwert des Differentials $(-dZ/dr)$ für jeden beliebigen Punkt der „u—p-Kurve" berechnen.

Trägt man die berechneten $(-dZ/dr)$-Werte dann als Funktion der Kanalweite auf, so ist die gesuchte Kanalzahl-Differentialkurve gefunden.

Auf der Differentialkurve läßt sich die Kanalzahl-Summenkurve oder sofort die Kanalzahl-Verteilungskurve bzw. das Verteilungs-Polygon ableiten. In den Fig. 11 bis 13 sind diese Kurven für das nebenstehende Beispiel dargestellt.

Ist die Kanallänge unbekannt, so erhält man — in Analogie zu dem auf Seite 173 beschriebenen Verfahren — die prozentuale Verteilung.

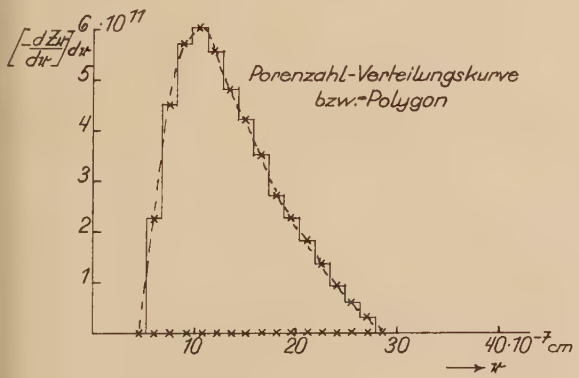


Fig. 13

Selbstverständlich muß auch hier die Kanalzahl-Verteilung für z äquidistante Kanalweiten aufgenommen werden. Zu dem Zweck berechnet man die zugehörigen Drucke nach (Gl. 2), zeichnet sie auf der Abzisse des „u—p-Diagramms" ein und legt in den betreffenden Kurvenpunkten die Tangente an die „u—p-Kurve".

Der Klammerausdruck in dem Gleichungspaar 26 läßt sich dann auf graphischem Wege leicht ermitteln (vgl. Fig. 14).

In dem Kurvenpunkt i, der dem Druck p_i entspricht, legt man die Tangente an die „u—p-Kurve" und zieht durch ihn die Parallele zur Abszisse. Der Abstandwert der Schnittpunkte dieser beiden Geraden auf der Ordinate ist identisch mit dem Zahlenwert des Ausdrucks $p_i\,du/dp$. Durch Subtraktion des oberen Ordinatenabschnittes u resultiert für den unteren Ordinatenabschnitt:

$$(p_i\,du/dp - u_i)\ \text{cm/sec}.$$

Das Anlegen der Tangenten an die verschiedenen Kurvenpunkte läßt sich durch Verwendung eines Spiegel-Lineals sehr genau durchführen.

Der Anschluß an die Erbe'sche Berechnung der Kanalzahlverteilung ergibt sich aus folgenden Formulierungen:

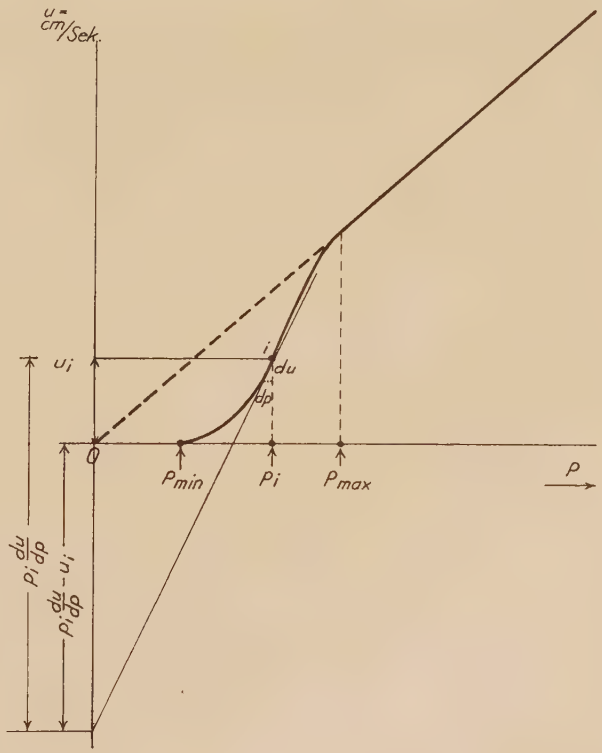


Fig. 14

Die Zahl der Poren $\mathfrak{N}_{(i-1)i}$, deren Radius mit dem Radienmittelwert der beiden Porenklassen (i—1) und i identifiziert wird, entspricht etwa dem Integral:

$$\mathfrak{N}_{(i-1)i} = \mathfrak{N}_{i+\Delta r/2} \cong \int_{r_i}^{r_i + \Delta r = r_{i-1}} \left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) dr \; \frac{1}{\text{qcm}},$$

wenn das Klasseninterwall Δr sehr klein gewählt wird (vgl. S. 175).

$$r_{(i-1)i} = r_i + \Delta r/2 = r_{i-1} - \Delta r/2.$$

Für Spalte gilt entsprechend:

$$\mathfrak{L}_{(i-1)i} = \mathfrak{L}_{i+\Delta\beta/2} \cong \int_{\beta_i}^{\beta_i + \Delta\beta = \beta_{i-1}} \left(-\frac{dZ_\beta}{d\beta}\right) d\beta \; \frac{\text{cm}}{\text{qcm}}.$$

Durch die unter dem Druck $p_{(i-1)i}$ erzwungene Öffnung dieser Kanäle erfährt die Strömungsgeschwindigkeit eine Zunahme von

$$\Delta u_{(i-1)i} = \frac{\pi}{8\eta l} p_{(i-1)i} \int_{r_i}^{r_i + \Delta r/2} r^4 \left(-\frac{dZ_r}{dr}\right) dr \;\; \text{cm/sec}$$

$$\cong \frac{\pi}{8\eta l} (p \cdot r^4 \cdot \mathfrak{N})_{(i-1)i}.$$

Man erkennt daraus, daß nur bei sehr kleinen Klassenintervallen die Erbe'sche Berechnungsweise an die Genauigkeit der von Grabar und Nikitine ausgearbeiteten Methode heranreichen kann.

Hinsichtlich der nach Erbe berechneten Kanalquerschnittssumme, der Durchlässigkeit und der spezifischen Durchlässigkeit (S. 175—176) gelten natürlich dieselben Einschränkungen.

Im allgemeinen wird man aber diese Fehler vernachlässigen können, da die Nichteinhaltung einer ausreichenden Wartezeit meistens viel größere Fehler verursacht.

B. Die experimentellen Ergebnisse.

Wenn wir jetzt einen gedrängten Überblick über die von Pisa bzw. von Grabar und Nikitine ausgeführten Messungen geben, so geschieht das, um in erster Linie die praktische Bedeutung derartiger Messungen besonders hervortreten zu lassen. Die quantitativen Angaben interessieren vorläufig in zweiter Linie, da sie — auf Grund eigener experimenteller Erfahrungen, auf die wir am Schluß eingehen werden — noch einer eingehenden Kontrolle bedürfen.

1. Die Ergebnisse der von Pisa ausgeführten Messungen. (Phasengrenze: Wasser—Isobutylalkohol, $\sigma = 1{,}73$ dyn/cm.)

a) Versuche mit Cellafiltern (verdrängte Phase: Isobutylalkohol, verdrängende Phase: Wasser). Die fabrikmäßige Kennzeichnung der Filter durch die Zeit z, in Sekunden bzw. Minuten, innerhalb der 100 ccm durch 100 qcm bei einem Überdruck von 1 Atm. bei Zimmertemperatur hindurchfiltrieren, läßt natürlich keine quantitative Aussage über die Porösität der Filter zu, sondern gestattet höchstens qualitative Aussagen über die relative Porösität der Filter untereinander.

Pisa bemerkt hierzu:

„Diese Angaben der Gesamtdurchlässigkeit eines Filters reichen nicht aus, die Eigenschaften des Filters auch nur annähernd zu charakterisieren. Das ist ein Hauptergebnis unserer Versuche."

Beispiel:

Durchlaufzeit des Filters z sec	Maximaler Porenradius r_{max}	Minimaler Porenradius r_{min}
10	$1100 \cdot 10^{-7}$ cm	$241 \cdot 10^{-7}$ cm
30	$550 \cdot 10^{-7}$ cm	$140 \cdot 10^{-7}$ cm*)
60	$287 \cdot 10^{-7}$ cm	$64 \cdot 10^{-7}$ cm*)
feinst	$150 \cdot 10^{-7}$ cm	$54 \cdot 10^{-7}$ cm
100—200	$200 \cdot 10^{-7}$ cm	$40 \cdot 10^{-7}$ cm
feinst über 200	$350 \cdot 10^{-7}$ cm	$43 \cdot 10^{-7}$ cm*)
feinst	$275 \cdot 10^{-7}$ cm	$97 \cdot 10^{-7}$ cm*)

*) = wegen des hohen erforderlichen Drucks nicht bis zu Ende geführt.

„Deutlich ergibt sich der Mangel an Parallelität zwischen den gemessenen maximalen bzw. minimalen Porenweiten und der Handelsangabe ... Nur die genaue Kenntnis der Porenverteilung kann ein Filter kennzeichnen, aber diese Verteilung kann, wie wir nachwiesen, in zwei benachbarten Stücken derselben Membran außerordentlich verschieden sein."

Beispiel:

Zwei benachbarte Stücke eines „feinst 100—200"-Filters von $F = 0{,}79$ qcm Oberfläche zeigten folgendes Verhalten:

Filter-Nr.	Beginn der Strömung b. dem Druck	Strömung bei dem Druck 510 mm Hg	Strömung bei dem Druck 788 mm Hg
1.	359 mm Hg	0,355cmm/sec	2,440cmm/sec
2.	347	0,058	0,158

Die Ermittlung der Porenstatistik ergab, daß „in beiden Filtern ungefähr die gleichen Porenweiten vorkommen, nämlich 150 bis $54 \cdot 10^{-7}$ cm bei dem ersten und 200 bis $40 \cdot 10^{-7}$ cm beim zweiten, aber die der Porenverteilung entsprechende Fläche ist bei den beiden Filtern ganz verschieden. Im ersten Filter liegt die Hauptmenge der Poren in einem Gebiet zwischen 70 und $90 \cdot 10^{-7}$ cm, im zweiten sind zwei Gebiete mit größerer Porenzahl vorhanden, und zwar zwischen 50 und $65 \cdot 10^{-7}$ und zwischen 175 und $196 \cdot 10^{-7}$ cm. Außerdem zeigt Fig. 15, daß die von der Kurve umschlossene Fläche, die ein Maß für die Durchlässigkeit des Filters ist, für das erste Filter in dem gewählten Maßstab 3330 qmm beträgt, für das zweite dagegen 6673 qmm, also fast genau doppelt so groß ist."

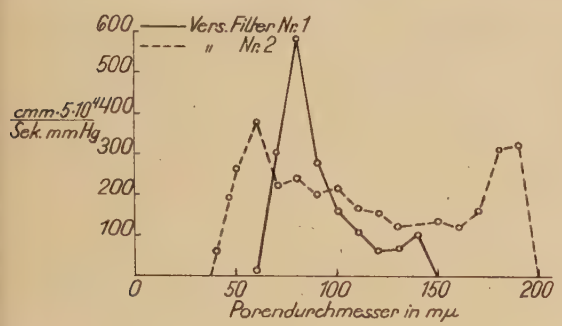


Fig. 15

Wichtig ist die Auswirkung dieser Ungleichmäßigkeit der Filter auf siebanalytische Filtrationen:

„Die Verschiedenheit dieser beiden Filter hat z. B. folgende Konsequenzen: Angenommen, wir filtrieren eine Kolloidlösung, deren Teilchen wegen ihrer Größe nur durch Poren von mindestens 100 mμ Durchmesser hindurchgehen können. Diese Lösung würde durch das zweite Filterstück eine Verdünnung von ca. 52 Proz., durch das erste Filterstück eine Verdünnung von ca. 25 Proz. erfahren, weil die Flächen bis 100 und über 100 mμ im zweiten Filter 3220 und 3453 qmm und im ersten 2493 und 837 qmm sind. Und noch viel deutlicher könnte der Unterschied sein, wenn wir eine gröber disperse Kolloidlösung filtrierten, z. B. eine solche, deren Teilchen nur durch Poren über 130—140 mμ hindurchgehen können: das erste Filter hielte dieses Kolloid fast vollkommen zurück, während es durch das zweite noch reichlich gehen könnte.

Wenn wir jetzt diese Überlegung auf die ganze Membranfläche übertragen und daran denken, daß das, was wir für zwei Stücke von 1 cm Durchmesser bzw. von 0,79 qcm Oberfläche beobachtet haben, sich in der ganzen Membran von 79 qcm Oberfläche (10 cm Durchmesser) wiederholen wird, dann bekommen wir einen Eindruck von der Heterodispersität einer Filtermembran, und wir können folgenden Schluß ziehen: Die Angaben der Firma können für den, der das ganze Filter für einen Versuch verwendet, als genügend betrachtet werden, sie können dagegen beim Gebrauch von kleineren Teilstückchen die Ursache von Überraschungen sein, da man nicht mit konstanten Eigenschaften für jedes Teilstück rechnen darf . . .“

Um diese Siebwirkungen zu prüfen, filtrierte Pisa durch alle untersuchten Cellafilter ($z = 10, 30, 60$, verschiedene Sorten „feinst“) eine Hämoglobinlösung. Es zeigte sich, daß sie sämtlich das Hämoglobin ohne Verdünnung des Filtrates, d. h. ohne Siebwirkung hindurchtreten ließen. (Das Hämoglobin wurde durch Hämolyse vom menschlichen Blutkörperchen hergestellt. $p_H = 6{,}2—6{,}3$, Aufbewahrung im Eisschrank, vorfiltriert durch eine Chamberlandkerze L 3.) Verstopfungen der Filterporen während der Hämoglobinfiltration waren jedoch nicht zu vermeiden.

b) Versuche mit Kollodiumfiltern (verdrängte Phase: Isobutylalkohol, verdrängende Phase: Wasser). Filterpapier (Schleicher und Schüll Nr. 565) wurde mit Eisessig-Kollodium-Lösungen verschiedener Konzentration 10 Minuten lang durchtränkt, nach dem Herausnehmen vom Eisessig-Kollodiumüberschuß befreit und unter Wasser zur Koagulation gebracht. Die Filter aus

5 Proz. Eisessig-Kollodium-Lösung erwiesen sich z. T. gegen Hämoglobinteilchen dicht, z. T. bewirkten sie im Filtrat eine Verdünnung von 35 Proz.

4,5 Proz. Eisessig-Kollodium-Lösung bewirkten eine Verdünnung von 23—82 Proz.

4 Proz. Eisessig-Kollodium-Lösung bewirkten eine Verdünnung von 11 Proz.

Da die Lösungen ein verschiedenes Alter besaßen, so sind die Ergebnisse hinsichtlich der Eisessig-Kollodium-Konzentration nicht miteinander vergleichbar.

„Die frischen Lösungen sind zäher als die alten und die Filter, die aus den frischen Lösungen stammen, weniger durchlässig als die anderen, so daß man, um aus einer Lösung konstante Ergebnisse zu bekommen, eine Stabilisierung der Lösung vornehmen muß, indem man die Lösungen 2,5 Stunden lang im Wasserbad auf 90—98° erwärmt . . . Bei den Bestimmungen der Porenstatistik ist es nie gelungen, sie bis zu Ende zu führen, weil selbst bei unseren höchsten Drucken nicht alle Poren geöffnet werden konnten. Wir können daher meist nur von Maximalporen sprechen: und bei einem 5proz. Filter (Durchlässigkeit für Hämoglobin = 35 Proz.) haben diese Poren 204 mμ Durchmesser, bei einem 4,5proz. Filter (Durchlässigkeit für Hämoglobin = 23 Proz.) war der Durchmesser 110 mμ, bei einem anderen 4,5proz. Filter (Durchlässigkeit für Hämoglobin 82 Proz.) war der Durchmesser 275 mμ.“

Auf Grund weiterer Messungen kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß „alle Poren über 58 mμ für Hämoglobin vollkommen durchlässig sind. Wir können aber nicht schließen, welchen Durchmesser die kleinsten Poren haben, die für Hämoglobin noch durchlässig sind.

Durch dasselbe Filter wurde auch eine Suspension von Bakteriophagen filtriert. Im Filtrat war die Bakteriophagensuspension auf $^1/_{1000}$ verdünnt. Daraus kann man schließen, daß die Grenze der Durchlässigkeit für den Bakteriophagen bei ungefähr 260 mμ liegt . . . Da der Durchmesser des Phagen von Schlesinger auf rund 80—100 mμ festgestellt wurde, kann man schließen, daß ein subvisibles Virus durch Poren von etwa dreifachem Durchmesser durchtreten kann. Das Verhältnis zwischen Porenweite und Größe der Teilchen, die durch diese Poren gehen können, wurde früher für Bakterien und keramische Filter (Filterkerzen) von Bechhold festgestellt als 8—15,1:1. Diese Angabe steht mit der vorher mitgeteilten in keinem so großen Widerspruch, wie man im ersten Augenblick meinen möchte. Erstens beziehen sich die Bechhold'schen Angaben auf keramische Filter, deren Dicke ein Vielfaches jener der Nitrozellulosemembranen ist, daher ist der Weg, den die filtrierenden Teilchen zu passieren haben, sehr viel länger. Überdies beziehen sich die dort gemachten Angaben über die Porenweiten auf die größten Poren des Filters, während unsere Angaben sich auf eine umfassendere Gruppe auch engerer Poren beziehen.“

Versuche mit tierischen Membranen.

Es wurden Embryonalmembranen von Schafen untersucht, die wenige Stunden nach dem Tod des Tieres aus dem Uterus herausgeholt wurden.

Auch hier wurde außer der Kanalzahl-Verteilung auch die Durchlässigkeit für Hämoglobin gemessen. Einmal untersuchte der Verfasser auch die Durchlässigkeit für Bakteriophagen. Die Membranen wurden mit Wasser getränkt und Isobutylalkohol wurde hindurchgepreßt.

Versuche mit Chorion.

Es zeigte sich, daß das Chorion wegen seiner Empfindlichkeit nicht brauchbar war. Hämoglobin filtrierte unverdünnt hindurch. Die Porenstatistik konnte bis zu einem Druck von 350 mm Hg verfolgt werden. Bei höheren Drucken zerriß die Membran. Aus diesem Kurvenstück ließen sich Poren von 199 bis 180 mμ ermitteln.

Versuche mit Ammnion.

Die Festigkeit und Elastizität des Ammnion war weit größer als die des Chorion. Erst bei 1150 mm Hg setzte die Strömung ein, d. h. „an dem untersuchten Stück, dessen Messung nur wenige Stunden nach dem Tode des Tieres erfolgte, waren nur die größten Poren meßbar, diese besaßen einen Durchmesser von nur 46 mμ".

30 Stunden nach dem Tode zeigte ein zweites Stück Poren zwischen 125 und 45 mμ, die größte Porenzahl lag zwischen 45 und 65 mμ.

„Es handelte sich also um eine Membran, die in ihrer Struktur sehr homogen war, aber sehr verschieden von der vorhergehenden." Da die erste Membran aber nach 3 Tagen keine wesentliche Veränderung in der Weite der maximalen Poren zeigte, so ist „der Unterschied zwischen den beiden Ammnion-Stücken keine Folge des Alterns, sondern entspricht tatsächlich einem Unterschied in der Struktur".

Hämoglobin filtrierte auch bei den Ammnion-Membranen sowohl bei 400—500 mm Hg wie bei 107 mm Hg unverändert hindurch.

Der Bakteriophage wurde vollkommen zurückgehalten.

Diesen ersten Experimentaluntersuchungen über die Kanalzahlverteilung in Ultrafiltern haften noch verschiedene Mängel an: Zunächst vermißt man genaue Angaben über die Dicke der Membranen und die eingehaltenen Wartezeiten. Besonders ungeeignet ist die Tränkung der aus Zellulose bestehenden Zellafilter mit Isobutylalkohol, da diese von Wasser viel besser benetzt werden als von dem Alkohol. Vermutlich sind durch diese unzweckmäßige Durchtränkung die Meßergebnisse sehr stark gefälscht.

Taucht man nämlich ein mit Isobutylalkohol durchtränktes Cellafilter in destilliertes Wasser, so steigen nach kurzer Zeit kleine Tröpfchen von Isobutylalkohol an die Wasseroberfläche, taucht man ein mit Wasser getränktes Membranfilter (Nitrozellulose) in Isobutylalkohol, so sieht man nach kurzer Zeit kleine Wassertröpfchen zu Boden sinken. In beiden Fällen verdrängt die besser benetzende Flüssigkeit die schlechter benetzende spontan aus dem Kapillarsystem des Filters.

Der kapillare Gegendruck ist nur dann durch einen äußeren Druck zu überwinden, wenn man die besser benetzende Flüssigkeit durch eine schlechter benetzende verdrängen will. Wir werden diese Verhältnisse noch in einer besonderen Arbeit näher untersuchen.

2. Die Ergebnisse der von Grabar und Nikitine ausgeführten Messungen.

a) Die Apparatur. Die Verfasser verwenden die von Erbe beschriebene und von Pisa benutzte Apparatur (vgl. S. 173).

Ein feines Platin-Netz dient der Membran als Auflage. Eine genaue Angabe der wirksamen Filterfläche kann nicht gegeben werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit in ccm/sec wird mit Hilfe einer Mensur oder durch Verschiebung einer Luftblase in einem kalibrierten Rohr gemessen.

Der Druck wird mit einer N_2-Bombe erzeugt und seine „Konstanthaltung" während der Messung mit einem Hg-Ventil und Druckkessel erreicht.

Da dieser Manostat bei kleinen Drucken relativ große Druckschwankungen zeigt, so gehen die Verfasser bei ihren Messungen nur bis zu Drucken von $p = 250$—300 g/qcm herunter.

Um Deformationen der Membranen zu vermeiden, wird als obere Grenze ein Druck von 1500 g/qcm gewählt.

b) Die Phasenpaare. Um in dem Druckbereich von $p = 250$—1500 g/qcm die Kanalzahlverteilung in Membranen feststellen zu können, ist für wenig durchlässige Membranen die Grenzflächenspannung „Wasser—Isobutylalkohol" noch zu groß.

Die Verfasser gewinnen Phasenpaare von noch geringerer Grenzflächenspannung, indem sie 3 Flüssigkeiten intensiv durchmischen, die sich nach der Durchmischung in 2 stabile Phasen trennen.

Folgende Phasenpaare werden benutzt:

Nr. 21. „Wasser—Isobutylalkohol" $\sigma_{21} = 2{,}2$ dyn/cm 18,7—20°

Nr. 31. „4 Vol. Wasser, 5 Vol. Isobutylalkohol, 1 Vol. Methylalkohol" $\sigma_{31} = 0{,}8$ dyn/cm 20—23°

Nr. 35. „25 Vol. Wasser, 15 Vol. Isobutylalkohol, 7 Vol. Methylalkohol" $\sigma_{35} = 0{,}35$ dyn/cm 18,7—24°

Die σ-Werte wurden mittels der Nouy'schen Waage ermittelt, sie sollen bis auf 0,05 dyn/cm übereinstimmen.

Bei dem gewählten Druckbereich von $p = 250$ bis 1500 g/qcm besitzen demnach die praktisch feststellbaren Extremwerte der Porenweite folgende Größe:

Phasenpaar	$2\,r_{max}$ mμ	$2\,r_{min}$ mμ
Nr. 21	358,4	59,8
Nr. 31	130,2	21,7
Nr. 35	57,0	9,5

Alle Poren, die größer oder kleiner sind als diesen Extremwerten entspricht, werden von Grabar und Nikitine nicht mehr erfaßt.

c) Die Durchtränkung der Membranen. Nitrozellulose-Membranen wurden stets mit der alkoholischen Phase und die denitrierten Membranen (Zellulose, Cellafilter) mit der wässerigen Phase durchtränkt.

Die von Bechhold beschriebene Beobachtung, daß sich bei der Wiederbewässerung einer mit Alkohol getränkten Membran die Porösität in irreversibler Weise verändert, konnten die Verfasser an ihren „Gradokol-Membranen" nicht bestätigen.

Sie vermuten, daß die Konstanz der Durchlässigkeit ihrer Membranen mit der Herstellungsweise zusammenhängen könnte, bei der eine amylalkoholhaltige Kollodiumlösung benutzt und der Amylalkohol durch Auswaschen mit 20—50proz. Äthylalkohol entfernt wird.

Die für die Durchtränkung aufzuwendende Minimalzeit kennzeichnet sich für jede Membran durch einen Wechsel in der Transparenz: die wassersatten Membranen zerstreuen das Licht viel stärker als nach ihrer Tränkung mit der alkoholischen Phase.

d) Die Wartezeit. Hinsichtlich der von den Verfassern eingehaltenen Wartezeit machen sie nur folgende Angaben:

„In den meisten Fällen stellt sich nach jeder Drucksteigerung der stationäre Strömungszustand der (verdrängenden) Flüssigkeit wegen der geringen Dicke unserer Membran sehr schnell (einige Minuten) ein."

Eine Angabe über die Membrandicke findet sich jedoch nicht. Setzt man die von Manegold[8]) an Cellafiltern gemessenen Werte ein, so betragen sie etwa $7—8 \cdot 10^{-3}$ cm.

Ein Vergleich mit der Tabelle III zeigt, daß die Wartezeiten für das Phasenpaar „Wasser—Methyl-Isobutylalkohol" bei einer Kanallänge von 0,03 cm (Membrandicke 0,01 cm) nur dann einige Minuten betragen, wenn der Porenradius nicht kleiner als 10^{-5} cm ist. Bei $r = 10^{-6}$ beträgt die theoretische Wartezeit für eine Meßgenauigkeit von $\Delta = 10$ Proz. schon 43 Minuten und bei $r = 10^{-7}$ cm sogar mehr als 7 Stunden.

Die Drucksteigerung führen die Verfasser in den meisten Fällen in äquidistanten Intervallen von etwa 100 g/qcm durch.

e) Der aus der Durchflußmethode berechnete Porenradius. Grabar und Nikitine berechnen auch den „mittleren Porenradius" aus der Wasserdurchlässigkeit (D) der Membrandicke (d) und dem Hohlraumvolumen pro ccm (W) unter der Annahme, daß alle Poren senkrecht zur Membranfläche verlaufen und ihre Länge somit mit der Membrandicke identisch sei.

Gemäß den Modellbetrachtungen von Bjerrum-Manegold wird der für diese Kanalstruktur gültige Porenradius mit r_1 bezeichnet:

$$r_1 = \sqrt{\frac{8\,D\,d\,\eta}{W}}\ \text{cm}.$$

Macht man die wahrscheinlichere Annahme, daß sich alle Poren ohne bevorzugte Richtung geradlinig durch die Membran hindurchziehen, so ist der für dieses Modell gültige Radius 1,732mal größer als r_1.

$$r_3 = 1{,}732\, r_1\ \text{cm}.$$

Es wird nun sehr interessant sein, zu sehen, wie sich diese „mittleren Porenradien" in das Gesamtbild der Porenzahl-Verteilung einfügen.

f) Die Ergebnisse. Da die Verfasser die wirksame Membranfläche nicht angeben können, so ist zu beachten, daß sich alle Zahlenangaben auf diese unbekannte, aber konstante Gesamtfläche beziehen.

[8]) E. Manegold, Technische und apparative Neuerungen bei der Darstellung, Kennzeichnung und Anwendung von Membranen. Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

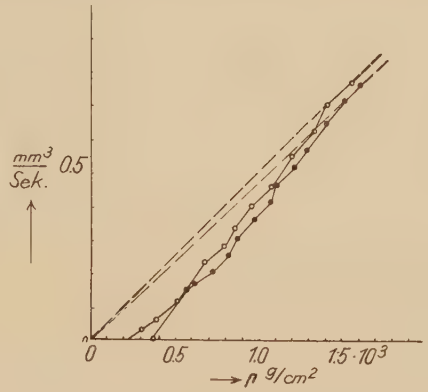


Fig. 16a. 2 Kurven mit 2 verschiedenen Werten für p_{min} (seltener Fall). „Mittlerer Porendurchmesser": $2 \cdot r_1 = 23{,}51 \cdot 0^{-7}$ cm.

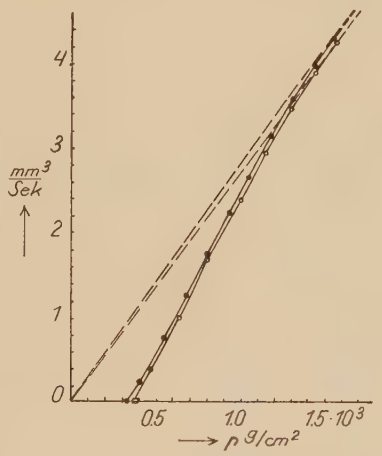


Fig. 16b. Praktisch identische Kurven. $2 r_1 = 55 \cdot 10^{-7}$ cm.

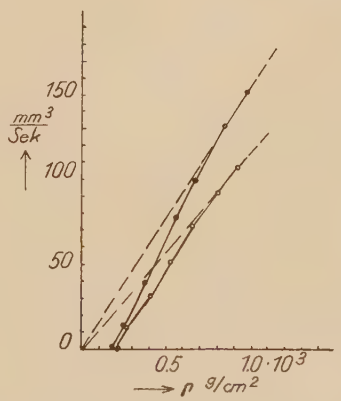


Fig. 16c. Die Kurven gehen bei hohen Drucken weit auseinander. $2 r_1 = 385 \cdot 10^{-7}$ cm.

Die Kurvenbilder 16a bis 16c geben für die Abhängigkeit der Volumgeschwindigkeit (cmm/sec) von dem äußeren Druck (g/qcm) einen Überblick über die beobachteten Kurventypen. Sie beziehen sich stets auf 2 Membranen, die aus derselben Gießlösung („lot") und unter denselben äußeren Bedingungen hergestellt wurden.

Aus derartigen Kurven sind die auf die unbekannte Gesamtfläche bezogenen Porenzahl-Differentialkurven der Fig. 17 bis 19 für äquidistante Druckintervalle berechnet worden. „Die Koeffizienten a erreichen oder überschreiten 10^{10}. Die Indizes 21, 31 und 35 beziehen sich auf die Nummer des verwendeten Phasenpaars." („Nous ne nous sommes pas préocoupés des valeurs absolues des ordonnées, seules les valeurs relatives entrant en jeu.")

Über die Berechnungsweise machen die Verfasser folgende Angaben:

„Le maniement de la formule (26a) est simple. Les quantités $\left(\frac{uF}{p}\right)$ et Fdu/dp peuvent être calculées à partir du tracé de la courbe expérimentale avec une précision de l'ordre de celle des mesures, pour, Fu/p, et de l'ordre de 5 Proz. pour Fdu/dp.

Notons que ces deux quantités représentent respectivement le coefficient angulaire de la droite joignant l'origine au point envisagé de la courbe expérimentale, et celui de la tangente à la courbe au point consideré . . .

La construction des courbes de dispersion a partir des courbes expérimentales se fait point par point. On peut calculer, si la forme de la courbe expérimentale est très irrégulière, autant de points qu'on le juge nécessaire.

Pour les faibles pressions, il y a avantage à prendre sur la courbe expérimentale beaucoup de points d'abscisses très voisines si la partie correspondante de la courbe présente des irrégularités. En effet, les abscisses des courbes expérimentales se transforment en abscisses des courbes de dispersion par la formule (I) et, par conséquent, un intervalle Δr correspondant à un intervalle donné Δp est d'autant plus grand que p est petit.

On se rend toutefois facilement compte que sur les courbes du type représenté sur les figures (16a—16c), il n'y a pas intéret à prendre cette précaution, car il y a certainement un très petit nombre de pores de grands diamètres (ce qui est visible d'après l'aspect de ces courbes).

L'allure des autres parties des courbes de dispersion ne serait que très peu modifiée, même si l'on se donnait peine de les établir en partant de points très rapprochés des courbes expérimentales. C'est pourquoi nous nous sommes contentés, dans la plupuart des cas, de calculer des points de dixième en dixième de kg/qcm.

Enfin, l'incertitude dans le calcul de dZ_r/dr, d'après la formule (26a), dépend de la précision dans l'évaluation de $(Fdu/dp - Fu/p)$. Or, cette dernière est du même ordre de grandeur que celle dans la détermination de Fdu/dp quand Fu/p est petit par rapport à Fdu/dp. Cette condition est réalisée pour une grande partie de la courbe expérimentale, par contre elle ne l'est pas pour la partie de la courbe où celle-ci vient se confondre avec la droite passant par l'origine, car Fu/p tend alors vers Fdu/dp.

L'interprétation de cette région des courbes doit donc être faite avec prudence, et nous y avons apporté un soin particulier chaque fois qu'il était utile. Nous n'avons admis des courbes de dispersion irrégulières, telles que celles des figures (17a) et (17b), qu'exclusivement dans le cas où les irrégularités trouvées pour ces régions des courbes étaient supérieures à toute erreur d'interprétation possible et avons, par contre, régularisé les courbes dans les cas contraires. Certaines irrégularités nous ont peut-être échappé de ce fait. Il n'est pas possible d'affirmer que la dispersion ne s'étend pas davantage vers les petits diamètres au delà des limites que nous indiquons. Les quantités (dZ_r/dr) correspondantes seraient, d'ailleurs, très petites et ne pourraient pas être observées par la méthode employée."

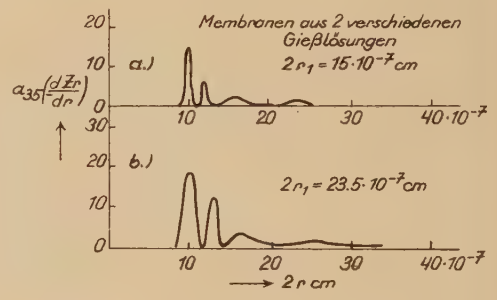


Fig. 17a

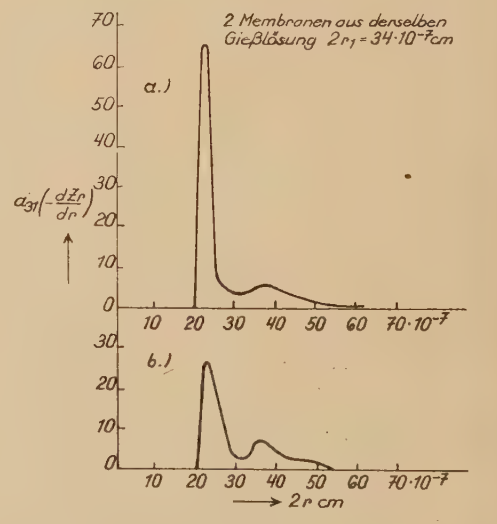


Fig. 17b

Die Kurven der Fig. 17a und 17b beziehen sich auf Membranen, deren mittlerer Porenradius (r_1) klein ist, die der Fig. 19 auf sehr grobkapillare Membranen und die der Fig. 18a und 18b auf Membranen mittlerer Porösität.

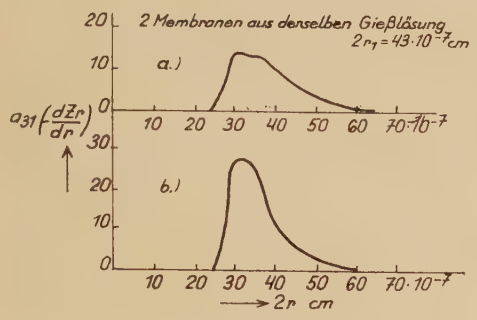


Fig. 18a

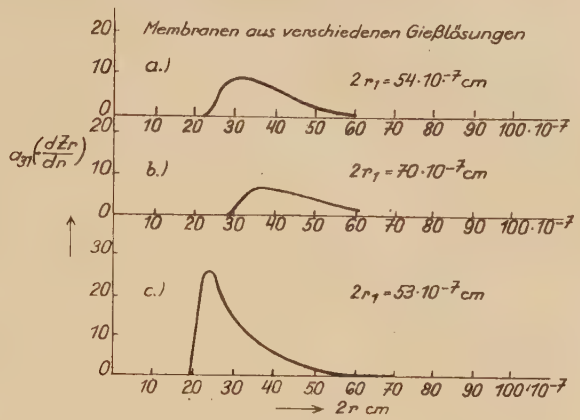


Fig. 18b

Auffälligerweise zeigen die sehr feinkapillaren Membranen Porenzahl-Differentialkurven mit mehreren Extremwerten, während bei den grobkapillaren Membranen nur ein einziges breites Maximum auftritt, dessen Spitze bei den kleinen Porenradien liegt.

In der Tabelle VII haben Grabar und Nikitine ihre Ergebnisse zahlenmäßig dargestellt. Die letzte Spalte enthält die von uns berechneten Porendurchmesser ($2r_3$) für die unorientierte Porenstruktur.

Tabelle VII.

Nr.	Bezeichnung der Membran	$2r_1$ mμ	$2r_{min}$ mμ	$2r_{max}$ mμ	$2r_{max}-2r_{min}$ mμ	$\frac{2r_{max}-2r_{min}}{2r_1}$	Porenweiten, denen Maximalwerte auf der Porenzahl-Differentialkurve entsprechen mμ	$2r_3 = 1{,}732\,(2r_1)$ mμ
1	„Gradacol"-Membranen aus Nitrozellulose	15	9,4	28	18,6	1,24	(10), 12, 16, (23)	26
2		23,5	8,5	50	41,5	1,76	10, 13, 16, (23)	40,6
3		34	20	58	38	1,12	23, (29), 35	58,8
4		43	25	64	39	0,91	35	74,3
5		53	20	92	72	1,36	(23), 26	91,6
6		54	25	90	65	1,20	(29), (36), verdeckte Maxima	93,4
7		70	30	107	77	1,04	36	121,2
8		110	32	150	118	1,07	36, (53) wenig deutl. Max.	190,0
9		224	80	350	270	1,20	110, (150) wenig deutl. Max.	387,0
10		385	90	440	350	0,91	110	665,0
11	Wie Nr. 3, aber denitriert	21	10	70	60	2,96	13, 20	36,3
12	Wie Nr. 6, aber denitriert	40	20	90	70	1,75	25	69,1
	Käufliche Membran							
13	Ultrafeinfilter benzopurpurindicht		10	150	140			
14	Ultrafeinfilter schnell		20	300	280		24, 40	
15	Membranfilter bakteriendicht		110	440	330		Von Membran zu Membran verschiedene Verteilungskurven	

( ) diese Maxima sind nicht deutlich oder bei gewissen Membranen nicht vorhanden.

Hinsichtlich der aus der Wasserdurchlässigkeit berechneten Porenweite ($2r_1$) gelangen die Verfasser zu folgendem Urteil:

„Unsere Untersuchung gestattet zu sagen, daß $2r_1$ in einfacher Weise nicht mit $2r_{min}$ und $2r_{max}$ verknüpft ist und nicht den mittleren Durchmesser schlechthin repräsentiert, es ist nur eine leicht meßbare Größe, die eine Vorstellung von der Größenordnung der Porenweite gibt, denn in allen Fällen ist $2r_{min} < 2r_1$

$< 2\,r_{max}$. Trotz dieser vagen Bedeutung von $2\,r_1$ wollen wir doch die Klassifizierung der Membranen nach dieser Größe beibehalten: sie ist leicht zu bestimmen und die Autoren neuerer Arbeiten benützen sie laufend."

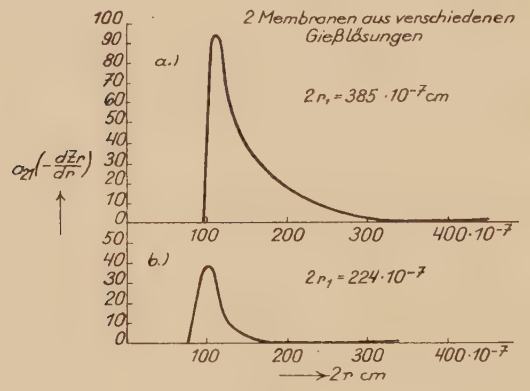


Fig. 19

g) Die Diskussion der Ergebnisse. Bevor Grabar und Nikitine die Ergebnisse ihrer Messungen diskutieren, gehen sie noch einmal kurz auf die Voraussetzungen der Methode und die ihr anhaftenden Fehlermöglichkeiten ein. Es erscheint uns angebracht, die Ansicht der Verfasser wörtlich zu zitieren:

„Wir haben angenommen, daß die Membranporen mit Kapillaren von zirkularem Querschnitt zu vergleichen seien. (Ihre Länge tritt bei der Diskussion der Resultate wenig hervor. Man muß nur annehmen, daß sie für alle Poren gleich groß ist.) Obschon einige Autoren Argumente zugunsten dieser Annahme geliefert haben, ist sie keineswegs gesichert.

Ferner entspricht vielleicht die Gl. (I) den Tatsachen nur in einer angenäherten Form, denn der Kontaktwinkel der Tränkungsflüssigkeit mit der Porenwand kann — wenn man von der Unsicherheit hinsichtlich der Porenform absieht — möglicherweise in der Nähe von Null liegen. Die Gleichung gilt aber nur, wenn die Tränkungsflüssigkeit in Gegenwart der anderen die Porenwand völlig benetzt. Nach unserer Kenntnis existieren keine direkten Messungen des Kontaktwinkels für die Phasengrenzfläche Wasser—Isobutylalkohol und eine Zellulose- oder Nitrozellulosewand. Erbe glaubt jedoch auf Grund einiger indirekter Erfahrungen schließen zu können, daß Nitrozellulose von der imbibierten alkoholischen Phase in Gegenwart der wässerigen Phase benetzt wird und daß in diesem Fall die Formel (I) anwendbar ist.

Das müßte in gleicher Weise auch für Zellulose gelten, sofern die Rolle der beiden Flüssigkeiten vertauscht wird und sie von der imbibierten wässerigen Phase in Gegenwart der alkoholischen benetzt wird.

Eigene Messungen an derselben Membran mit den verschiedenen Flüssigkeitspaaren zeigen nun, daß die Gültigkeit der Formel (I) für das Phasenpaar Nr. 21 auch für die beiden anderen Phasenpaare erhalten bleibt. Daraus folgt, daß die mit diesen 3 Phasenpaaren erhaltenen Resultate in ihren relativen Werten miteinander vergleichbar sind.

Schließlich können die Werte der Grenzflächenspannungen eine gewisse Unsicherheit besitzen und die absoluten Abszissenwerte der Verteilungs- und Durchlässigkeitskurven fälschen; nichtsdestoweniger geben sie aber die Größenordnung der entsprechenden Porenweiten genügend genau wieder. Unter sich sind jedoch die Kurven, selbst die mit verschiedenen Flüssigkeitspaaren aufgenommenen, völlig vergleichbar, denn der Fehler der relativen Grenzflächenspannungen ist viel kleiner als der ihrer absoluten Werte.

Man muß also hinzufügen, daß die grundlegenden Voraussetzungen dieser Methode in Wirklichkeit nur angenähert realisiert werden und daß die Deutung der Versuche nur dann die Eigenschaften der Membranen berechnen läßt, wenn man sie ein wenig schematisiert. Unter diesen Verhältnissen würde es zwecklos sein, bei den experimentellen Messungen oder ihrer Deutung eine große Genauigkeit zu erstreben.

Wenn wir alle diese möglichen Fehler ins Auge fassen, so glauben wir trotzdem berechtigt zu sein, gewisse Unregelmäßigkeiten der experimentellen Kurven zu berücksichtigen (Fig. 16a), da sie deutlich die Fehlergrenzen überschreiten. Außerdem wird die Kurvenform für eine gegebene Membran im allgemeinen durch die Kurven für andere Membranen derselben Gießlösung bestätigt."

α) Die Gradokol-Membranen aus Nitrozellulose.

αα) Die Regelmäßigkeit der Verteilung. Membranen, deren „mittlerer Porenradius" (r_1) klein ist, zeigen eine unregelmäßige Porenzahl-Differentialkurve im Gegensatz zu Membranen von mittlerer und grober Porösität.

Die unregelmäßigen Kurven weisen eine gewisse Zahl gut definierter Maxima auf (vgl. Fig. 17a und 17b), die bei allen Membranen gleicher Herstellung bei demselben Abszissenwert liegen. In einigen Ausnahmefällen fehlte eins dieser Maxima.

Bei Membranen aus verschiedenen Gießlösungen (lots différents) korrespondieren die Maxima fast ausnahmslos mit denselben Porenweiten (vgl. Fig. 17b).

„Es erscheint uns wichtig, diese allgemeinen Beziehungen der Maxima untereinander hier festzustellen, denn der Gedanke ist naheliegend, daß sich gewisse, wohl definierte Porenradien bei der Membranbildung bevorzugt ausbilden. Es erscheint uns jedoch verfrüht, diese wichtige Tatsache zu deuten, aber wahrscheinlich steht sie mit den strukturellen Eigenschaften der Membran und mit dem Mechanismus der Porenbildung in Beziehung. Die verschiedenen Maxima treten zwischen 10 und 35 mμ auf. Membranen, deren Verteilungskurven sich unterhalb von 10mμ erstrecken, konnten bislang noch nicht vermessen werden. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß Verteilungskurven, die anscheinend mit einem Maximum bei 10 mμ beginnen, noch weitere Maxima bei kleineren Porenweiten aufweisen. Die porösen Membranen liefern nur ein einziges Maximum zwischen 30—35 mμ bzw. 100—110 mμ (vgl. Fig. 18a, 18b und 19). Gemäß dieser Eigenschaft teilen wir sie in 2 Gruppen ein:

Die erste Gruppe besteht aus „Membranen mittlerer Porösität" mit einem Maximum bei 30—35 mμ.

Die zweite Gruppe besteht aus „permeabelen Membranen", deren Maximum bei 100—110 mμ liegt.

Die Lage des einzigen Maximums dieser beiden Gruppen liegt nahe bei dem Minimalwert der Porenweite (r_{min}).

Bei Membranen derselben Gruppe beginnen einige Kurven in der Nachbarschaft von r_{min}, aber sie unterscheiden sich von einer Gießlösung zur anderen durch die Tatsache, daß sich die Verteilung nach den größeren Porenweiten zu nach verschiedenen Werten ausdehnt. Diese letztere Verteilung liefert „mittlere Porenweiten $2r_1$", die von Membran zu Membran verschieden sind, wenn man sie nach der Durchflußmethode mißt."

αβ) Das Variationsintervall ($2r_{max}$—$2r_{min}$). „Das Variationsintervall ist im allgemeinen von Gießlösung zu Gießlösung verschieden. Es kann bei gewissen Gießlösungen (lots des membranes) ziemlich große Werte erreichen.

Für wenig poröse Membranen ist es — absolut genommen — im allgemeinen ziemlich klein (vgl. Fig. 17a). Für Membranen, deren mittlere Porenweite größer ist, wird das Variationsintervall in steigendem Maße größer . . . Die vorhergehenden Betrachtungen lassen folgendes voraussehen: Wenn es gelingt, Membranen von kleinem Variationsintervall herzustellen, so wird der zugehörige $2r_1$-Wert ziemlich in der Nachbarschaft von einem der bevorzugten Durchmesserwerte (30—35 mμ bzw. 100—110 mμ) liegen.

Ein Vergleich der Membran Nr. 4 der Tabelle mit den anderen Membranen derselben Gruppe liefert hierfür eine gute Bestätigung.

Wenn man auf die Klassifikation der Membranen nach ihrer mittleren Porenweite $2r_1$ zurückkommt, so kann man besonders für Gießlösungen derselben Membrangruppe folgende bequem anwendbare Regel aufstellen: Die Gießlösung, die den größten $2r_1$-Wert liefert, liefert auch das größte Variationsintervall.

Die Tabelle zeigt, daß in der Tat das Verhältnis $(2r_{max}—2r_{min})/2r_1$ für die verschiedenen Gießlösungen der untersuchten Membranen wenig von 1 verschieden ist."

αγ) Die Homogenität der Membranen aus gleicher Gießlösung. „Das Variationsintervall ist im allgemeinen für alle Membranen aus derselben Gießlösung (lot) das gleiche. Sie scheinen sich nur durch die Gesamtzahl der Poren pro qcm zu unterscheiden.

Die Verteilungskurven sind immer derselben Art. Für gewisse Membranen sind sie jedoch ziemlich oft nicht identisch, und ihr unterschiedliches Aussehen ist mehr oder weniger hervortretend, z. B. die Kurven der Fig. 17b . . .

Die Homogenität der Membranen aus derselben Gießlösung erstreckt sich auf alle Membranen — unabhängig von dem mittleren Porendurchmesser ($2r_1$). Der in Fig. 16a dargestellte Fall, der eine sehr unterschiedliche Verteilung in der Gegend der großen Porenradien offenbart, bildet eine sehr große Ausnahme."

αδ) Der Einfluß der Membranherstellungsart auf die Porenzahl-Differential-Kurve. „Die Technik der Membranherstellung beruht auf Empirie und es ist noch sehr schwierig, exakt anzugeben, wie man eine Membran von bestimmtem mittlerem Porendurchmesser ($2r_1$) herstellt. Die Zahl der von uns untersuchten Membranen ist vielleicht noch zu klein, um in dieser Beziehung bestimmte Aussagen machen zu können."

β) Käufliche Membranfilter und denitrierte Membranen.

„Diese Membranen besitzen eine Verteilung der Porenweiten, die von der der Gradokol-Membranen sehr verschieden ist, auch das Variationsintervall ist für Membranen aus gleicher Gießlösung nicht immer dasselbe. Abgesehen davon ergeben sie analoge Resultate wie die Gradokol-Membranen.

Zu Vergleichszwecken haben wir Gradokol-Membranen untersucht, die nach der Methode von Duclaux und Hamelin (Ann. Inst. Pasteur **25**, 145, 1911) denitriert wurden.

Es gibt nicht viel Membranen von kleinem mittleren Porendurchmesser ($2r_1$), die sich nach der Denitrierung genügend widerstandsfähig erweisen, um sie mit der von uns benutzten Technik zu untersuchen.

Das Aussehen der Verteilungskurven zeigt vor und nach der Denitrierung keine nennenswerten Unterschiede. Wir stellen nur eine geringe Vergrößerung des Variationsintervalls und eine Verschiebung der bevorzugten Porenweiten nach kleineren Werten fest. Das stimmt mit den Beobachtungen überein, daß sich der mittlere Porendurchmesser ($2r_1$) nach der Denitrierung beträchtlich verringert. Die Membrandicke wird durch diese Operation anscheinend etwas verringert."

3. Eigene Messungen.

Obschon wir umfangreiches experimentelles Material an Gradokolmembranen, Kollodiummembranen, Membran- und Cellafiltern gesammelt haben, wollen wir jetzt noch keine quantitativen Angaben über die Kanalzahlverteilung machen, da es uns bislang noch nicht gelungen ist, die von Grabar und Nikitine beschriebene Reproduzierbarkeit der Messungen zu erzielen.

Auf Grund der hier mitgeteilten Berechnungen über den Einfluß der Wartezeit auf das Aussehen der „u—p-Kurve" erscheint es uns wahrscheinlich, daß die fehlende Reproduzierbarkeit zum großen Teil auf die Einhaltung unzureichender Wartezeiten zurückzuführen ist. Die Einhaltung großer Wartezeiten zwingt ferner dazu, die Meßapparatur in einem Thermostaten unterzubringen, um die oft sehr geringen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit von den Einflüssen wechselnder Temperaturen frei zu machen.

Wir wollen deshalb die Messungen auf breiterer theoretischer Basis und mit einer veränderten Meßapparatur noch einmal durchführen, bevor wir zu den interessanten Ergebnissen Grabar's und Nikitine's Stellung nehmen.

Hier sei nur noch auf die Berechnung des „Mittleren Porendurchmessers" aus der Durchflußgeschwindigkeit kurz eingegangen:

Grabar und Nikitine berechnen diesen Wert unter der Annahme, daß die Membran ein homokapillares Porensystem darstellt, dessen Poren senkrecht zur Membranoberfläche verlaufen ($2r_1$).

Man kann wohl mit Sicherheit annehmen, daß dieses Modell die schlechteste Annäherung an die Wirklichkeit darstellt. Eine bessere Annäherung scheint uns ein System gleichgroßer Poren zu liefern, die in keiner bevorzugten Richtung geradlinig von der Oberfläche zur Unterfläche der Membran hindurchlaufen.

Nach Bjerrum-Manegold ist — unter sonst gleichen Bedingungen — die Porenweite für dieses System um den Faktor 1,732 größer als die des von Grabar und Nikitine vorausgesetzten Systems.

$$2r_3 = 1{,}732\ 2r_1 \text{ cm}.$$

In der Tabelle VII sind in der letzten Spalte die von uns berechneten $2r_3$-Werte angegegeben. Man sieht, daß jetzt der „mittlere Porenradius" in den meisten Fällen mit r_{max} übereinstimmt bzw. ihn überschreitet, nur bei den beiden Membranen Nr. 11 und 12 ist er — wie man im allgemeinen erwarten sollte — kleiner als r_{max} und größer als r_{min}.

Berücksichtigt man, daß die Verfasser aus technischen Gründen den kleinsten Druck von 250 g/qcm nicht unterschreiten dürfen, so scheint es uns möglich, daß ihnen Porenradien, die noch größer sind als die von ihnen angegebenen r_{max}-Werte, entgangen sein könnten.

Nach unserer Ansicht ist die Wartezeit von „einigen Minuten" für die feinkapillaren Membranen viel zu klein. Sie muß nach unseren Berechnungen etwa 10- bis 50mal größer sein.

Die von Grabar und Nikitine aus der „*u*—*p*-Kurve" berechneten Porenradien können bei diesen Membranen bis zu 50 Proz. zu klein sein. Die Verfasser betonen zwar ausdrücklich, daß sich der „stationäre Strömungszustand wegen der geringen Membrandicke sehr schnell (in einigen Minuten)" eingestellt habe. Wir glauben aber ausführlich dargelegt zu haben, daß in einem stetigen polykapillaren Kanalsystem ein „stationärer Strömungszustand" — streng genommen — gar nicht eintreten kann. Erst nach unendlich langer Wartezeit nähert sich hier die Strömungsgeschwindigkeit asymptotisch einem konstanten Endwert.

Ein stationärer Strömungszustand kann allerdings leicht vorgetäuscht werden, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit nicht genau genug mißt. Grabar und Nikitine machen über die Meßgenauigkeit für das hindurchgeflossene Flüssigkeitsvolumen keine näheren Angaben: Sie messen es in einer Mensur oder in einer kalibrierten Kapillare. Nach unseren Erfahrungen muß man oft sehr feine Meßkapillaren anwenden, um die geringen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit feststellen zu können. Benutzt man aber hierbei keinen Thermostaten, so können die durch Temperatureinflüsse bedingten Verschiebungen des Meniskus viel größer sein als die wahren Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit.

Schließlich wäre es — gemäß den Regeln der Kollektivrechnung — zweckmäßig gewesen, wenn von Grabar und Nikitine die Porenzahl-Differentialkurven für äquidistante Porenklassen berechnet worden wären.

Zusammenfassung.

Die Arbeit behandelt die experimentellen und theoretischen Grundlagen für die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve nach Erbe. Die bislang für porenförmige Kanäle abgeleiteten Formulierungen werden auch auf spaltförmige Kanäle ausgedehnt.

Die Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem äußerem Druck wird eingehend behandelt und im Zusammenhang hiermit die große Bedeutung einer ausreichenden Wartezeit für die richtige Ermittlung der „*u*—*p*-Kurve" stark unterstrichen.

Die Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit wird auf 3 Ursachen zurückgeführt:

a) Auf die heteroviskose Natur des die Kapillare durchströmenden Phasenpaares.

b) Auf den plötzlichen Übergang der grenzflächenhaltigen Strömung in eine grenzflächenfreie Strömung.

c) Auf die polykapillare Natur des betreffenden Kanalsystems, dessen Kanalweite sich innerhalb des Variationsintervalls stetig ändert.

Während die beiden ersten Ursachen nach einer endlichen Wartezeit verschwinden, so daß mit ihrem Fortfall die Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem Druck einen konstanten Wert annehmen könnte, bedingt die letztere Ursache eine andauernde Inkonstanz der Strömungsgeschwindigkeit, die erst nach unendlich langer Wartezeit asymptotisch in einen konstanten Endwert übergeht.

Wie sich diese 3 Ursachen bei nicht ausreichender Wartezeit auf das Aussehen der „*u*—*p*-Kurve" auswirken können, wird an verschiedenen Beispielen für die 3 Phasenpaare:

„Wasser—Luft",
„Wasser—Isobutylalkohol" und
„Wasser—Methyl-Isobutylalkohol"
berechnet.

Im Anschluß hieran wird die Ermittlung der Kanalzahl-Verteilungskurve nach Grabar und Nikitine behandelt und der Zusammenhang mit dem Erbe'schen Berechnungsverfahren formuliert.

Zum Schluß werden die experimentellen Ergebnisse von Pisa einerseits und Grabar und Nikitine anderseits kurz dargestellt und kritisch behandelt.

Eigene Messungen werden im nächsten Teil dieser Arbeit mitgeteilt, da die bisherigen Ergebnisse — im Gegensatz zu den Angaben von Grabar und Nikitine — wenig reproduzierbar sind und im Rahmen der hier mitgeteilten erweiterten Theorie und mit einer verbesserten Apparatur einer Überprüfung bedürfen.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung der Arbeit unseren Dank aus.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide.

IV. Die elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen in Gegenwart isomerer Kresole.

Von E. Angelescu und A. Woinarosky[1]) *(Bukarest, Rumänien).*

(Eingegangen am 14. August 1940)

In den früheren Mitteilungen[2]) haben wir die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Stearat- und Palmitatlösungen in Gegenwart dreier Kresolisomeren untersucht, und zwar zu dem Zweck, einige der Folgerungen zu beweisen, die wir aus den in der ersten Mitteilung[3]) entwickelten Betrachtungen über die wahrscheinlichen Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit, dem Dispersionsgrad und der Solvatation lyophiler Kolloide gezogen haben. Wir konnten feststellen, daß die experimentellen Ergebnisse in der Tat die gemachten Vorhersagen vollkommen bestätigten; wir führen einige an:

Die elektrische Leitfähigkeit der Seifenlösungen wächst als Funktion der hinzugefügten Kresolmenge und geht durch ein Maximum.

Der Anstieg der Leitfähigkeit geschieht um so schneller, je stärker die Neigung der Seifenlösung ist, kolloide Teilchen in Lösung zu bilden (z. B. steigt die Leitfähigkeit bei den Stearaten schneller als bei den Palmitaten).

Andererseits wird der Anstieg langsamer, wenn die Versuchsbedingungen einer größeren Solvatation günstig sind (z. B. ist der Leitfähigkeitsanstieg geringer für para-Kresol, das die größte Solvatation aufweist usw.).

Um die Rolle der Solvatation stärker hervortreten zu lassen, haben wir in der vorliegenden Arbeit die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumoleat in Gegenwart der drei Kresolisomeren untersucht. Wir haben das Natriumoleat gewählt, weil es von dem uns beschäftigenden Gesichtspunkte aus einige interessante Eigenschaften aufweist, die insbesondere der Äthylendoppelbindung im Molekül zuzuschreiben sind. Die Äthylendoppelbindung verursacht ein merkliches Ansteigen der freien Energie der Kohlenwasserstoffkette; diese wird dadurch stärker löslich und hydrophil. Daraus ergibt sich für das Natriumoleat eine geringere Neigung, in wässeriger Lösung kolloide Teilchen zu bilden. Wegen des weniger ausgesprochenen kolloiden Charakters der Natriumoleatlösungen wird man in Übereinstimmung mit den schon in den früheren Mitteilungen gemachten Feststellungen ein langsameres Ansteigen der Leitfähigkeit als Funktion des hinzugefügten Kresols beobachten, weil der Einfluß der Veränderung des Dispersionsgrades von geringerer Wichtigkeit sein wird. Die Lyosorption ist es, die in diesem Falle stärkere Wirkungen hervorrufen wird.

Hinsichtlich der Lyosorption weist das Natriumoleat im Vergleich mit den anderen untersuchten Seifen eine interessante Eigentümlichkeit auf: Die Doppelbindung läßt in dem Molekül ein Affinitätsfeld entstehen, das fähig ist, Kresol zu fixieren. Man kann die Rolle der Doppelbindung

[1]) Übersetzt von K. Popp (Dresden).
[2]) E. Angelescu und A. Woinarosky, II. Mitt. Kolloid-Z. **92**, 99 (1940); III. Mitt. Kolloid-Z. **92**, 355 (1940).
[3]) E. Angelescu, Kolloid-Z. **92**, 94 (1940).

für die Zurückhaltung des Kresols augenscheinlich machen, indem man dessen Löslichkeit in den wässerigen Lösungen zweier Seifen vergleicht, welche aus der gleichen Anzahl von Kohlenstoffen bestehen und sich nur durch die Anwesenheit einer Doppelbindung unterscheiden, wie z. B. das Natriumstearat und -oleat. Nun hat der eine von uns in Gemeinschaft mit D. M. Popescu[4]) gezeigt, daß in der Tat die Löslichkeit des ortho-Kresols bei 20° in Natriumoleatlösungen viel größer ist als die in den gleichmolekularen Lösungen des Natriumstearates bei derselben Temperatur. Man kann daraus schließen, daß ein großer Teil des Kresols durch die Oleatdoppelbindung festgehalten worden ist.

Die in eine Natriumoleatlösung eingeführten Kresolmoleküle werden einesteils von dem elektrischen Feld der dissoziierten COO^--Gruppe eingefangen werden, andernteils durch das Affinitätsfeld der doppelten Bindung. Die Fixierung des Kresols um die Ionen wird eine Leitfähigkeitserhöhung verursachen, während diejenige an der Doppelbindung eine Verminderung der Leitfähigkeit hervorrufen wird. Die Wirkung der Lyosorption wird von dem Verhältnis der Kresolverteilung auf die beiden Kräftefelder abhängen: Wenn das Kresol vor allem von dem elektrischen Feld der Ionen festgehalten wird, wird man eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beobachten, d. h. man wird ein Verhalten feststellen, das dem der anderen schon untersuchten Seifen gleich ist, mit dem einzigen Unterschied, daß der Rhythmus des Anstiegs wegen des hohen Dispersionsgrades des Oleates langsamer sein wird. Aber wenn die Versuchsbedingungen ein starkes Festhalten des Kresols durch die Doppelbindung begünstigen, wird sich die hemmende Wirkungsweise der Lyosorption am stärksten bemerkbar machen, und man wird anstatt einer Erhöhung eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des hinzugefügten Kresols feststellen.

Die Untersuchung der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen in Gegenwart von Kresol gibt uns also die Möglichkeit, ein System zu studieren, in dem die Veränderung des Dispersionsgrades von ganz geringer Wichtigkeit ist, während die Rolle der Lyosorption in erster Reihe steht. Obgleich in den Natriumoleatlösungen die Anzahl der durch Kresol quellbaren kolloiden Teilchen kleiner ist, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß man bei dieser Untersuchung wegen des Vorhandenseins der Doppelbindung den Nachdruck vor allem auf die hemmende Wirkung der Solvatation wird legen müssen.

Der Vergleich des Einflusses der drei Kresolisomeren wird im Falle des Natriumoleates viel instruktiver sein, weil sich die Kresolisomeren vor allem durch die sehr verschiedenen Solvatationen, die sie hervorrufen, unterscheiden.

Wir haben die elektrische Leitfähigkeit folgender Lösungen untersucht: 0,4; 0,3; 0,2 und 0,1 n Natriumoleat in Anwesenheit verschiedener Mengen von ortho-, meta- und para-Kresol bei Temperaturen zwischen 20° und 60°. Die Versuchstechnik ist dieselbe, wie sie in den vorhergehenden Mitteilungen beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I—XII aufgezeichnet.

Untersuchungen mit ortho-Kresol.

Tabelle I. Na-Oleat 0,4 n.

T °	0 Proz.	1,24 Proz.	2,65 Proz.	5,15 Proz.	7,63 Proz.	10,07 Proz.
60°	0,02608	0,02638	0,02790	0,02799	0,02726	0,02639
50°	0,02209	0,02199	0,02390	0,02399	0,02374	0,02282
40°	0,01804	0,01761	0,01961	0,01994	0,01967	0,01897
30°	0,01463	0,01405	0,01537	0,01643	0,01624	0,01570
20°	0,01140	0,01061	0,01151	0,01290	0,01274	0,01242

Tabelle II. Na-Oleat 0,3 n.

T °	0 Proz.	1,27 Proz.	2,57 Proz.	5,10 Proz.	7,55 Proz.	9,97 Proz.
60°	0,02040	0,02105	0,02185	0,02194	0,02170	0,02105
50°	0,01697	0,01789	0,01881	0,01905	0,01887	0,01812
40°	0,01403	0,01462	0,01552	0,01591	0,01562	0,01516
30°	0,01139	0,01176	0,01270	0,01307	0,01291	0,01252
20°	0,00892	0,00911	0,00982	0,01028	0,01017	0,00980

[4]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930).

Tabelle III. Na-Oleat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,21 Proz.	2,79 Proz.	5,11 Proz.	7,66 Proz.	10,11 Proz.
60°	0,01344	0,01416	0,01547	0,01587	0,01539	0,01483
50°	0,01149	0,01215	0,01334	0,01372	0,01343	0,01283
40°	0,00939	0,00997	0,01115	0,01144	0,01119	0,01069
30°	0,00769	0,00814	0,00903	0,00946	0,00925	0,00887
20°	0,00603	0,00631	0,00710	0,00742	0,00734	0,00699

Tabelle IV. Na-Oleat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,34 Proz.	2,50 Proz.	5,29 Proz.	7,78 Proz.	10,44 Proz.
60°	0,00675	0,00776	0,00844	0,00867	0,00837	0,00787
50°	0,00580	0,00672	0,00729	0,00753	0,00725	0,00677
40°	0,00476	0,00557	0,00606	0,00630	0,00606	0,00563
30°	0,00385	0,00455	0,00504	0,00523	0,00500	0,00462
20°	0,00302	0,00361	0,00399	0,00409	0,00398	0,00365

Untersuchungen mit meta-Kresol.

Tabelle V. Na-Oleat 0,4 n.

T °	0 Proz.	1,48 Proz.	2,75 Proz.	5,15 Proz.	7,57 Proz.	10,13 Proz.
60°	0,02608	0,02653	0,02756	0,02746	0,02695	0,02614
50°	0,02209	0,02230	0,02373	0,02380	0,02341	0,02236
40°	0,01804	0,01779	0,01874	0,01980	0,01935	0,01849
30°	0,01463	0,01377	0,01428	0,01602	0,01574	0,01502
20°	0,01140	0,01027	0,01033	0,01159	0,01219	0,01144

Tabelle VI. Na-Oleat 0,3 n.

T °	0 Proz.	1,29 Proz.	2,52 Proz.	5,21 Proz.	7,52 Proz.	9,91 Proz.
60°	0,02040	0,02082	0,02176	0,02176	0,02141	0,02071
50°	0,01697	0,01759	0,01862	0,01897	0,01835	0,01789
40°	0,01403	0,01443	0,01549	0,01562	0,01549	0,01484
30°	0,01139	0,01149	0,01218	0,01281	0,01262	0,01202
20°	0,00892	0,00881	0,00899	0,01002	0,00982	0,00933

Tabelle VII. Na-Oleat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,20 Proz.	2,47 Proz.	5,06 Proz.	7,65 Proz.	10,11 Proz.
60°	0,01344	0,01413	0,01535	0,01568	0,01525	0,01463
50°	0,01149	0,01216	0,01327	0,01354	0,01296	0,01254
40°	0,00939	0,00996	0,01101	0,01129	0,01096	0,01040
30°	0,00769	0,00804	0,00900	0,00925	0,00899	0,00848
20°	0,00603	0,00625	0,00698	0,00722	0,00705	0,00651

Tabelle VIII. Na-Oleat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,28 Proz.	2,57 Proz.	5,06 Proz.	7,26 Proz.	9,88 Proz.
60°	0,00675	0,00774	0,00848	0,00871	0,00832	0,00787
50°	0,00580	0,00663	0,00732	0,00750	0,00722	0,00672
40°	0,00476	0,00547	0,00608	0,00621	0,00599	0,00557
30°	0,00385	0,00449	0,00500	0,00516	0,00491	0,00451
20°	0,00302	0,00348	0,00396	0,00405	0,00385	0,00351

Untersuchungen mit para-Kresol.

Tabelle IX. Na-Oleat 0,4 n.

T °	0 Proz.	1,29 Proz.	2,60 Proz.	5,07 Proz.	7,60 Proz.	9,93 Proz.
60°	0,02608	0,02506	0,02653	0,02723	0,02695	0,02612
50°	0,02209	0,02055	0,02158	0,02353	0,02317	0,02233
40°	0,01804	0,01641	0,01652	0,01763	0,01912	0,01846
30°	0,01463	0,01284	0,01248	0,01325	0,01401	0,01382
20°	0,01140	0,00967	0,00886	0,00893	0,00897	0,00830

Tabelle X. Na-Oleat 0,3 n.

T °	0 Proz.	1,25 Proz.	2,58 Proz.	5,11 Proz.	7,29 Proz.	9,72 Proz.
60°	0,02040	0,02065	0,02141	0,02179	0,02152	0,02094
50°	0,01697	0,01715	0,01847	0,01835	0,01844	0,01794
40°	0,01403	0,01362	0,01437	0,01558	0,01535	0,01480
30°	0,01139	0,01107	0,01104	0,01232	0,01252	0,01189
20°	0,00892	0,00836	0,00808	0,00829	0,00861	0,00756

Tabelle XI. Na-Oleat 0,2 n.

T °	0 Proz.	1,31 Proz.	2,62 Proz.	4,98 Proz.	7,56 Proz.	10,08 Proz.
60°	0,01344	0,01416	0,01524	0,01549	0,01539	0,01467
50°	0,01149	0,01202	0,01298	0,01337	0,01301	0,01252
40°	0,00939	0,00976	0,01075	0,01107	0,01090	0,01027
30°	0,00769	0,00783	0,00860	0,00912	0,00890	0,00827
20°	0,00603	0,00598	0,00643	0,00710	0,00682	0,00611

Tabelle XII. Na-Oleat 0,1 n.

T °	0 Proz.	1,31 Proz.	2,63 Proz.	5,15 Proz.	7,54 Proz.	9,79 Proz.
60°	0,00675	0,00752	0,00844	0,00865	0,00827	0,00781
50°	0,00580	0,00647	0,00724	0,00747	0,00713	0,00674
40°	0,00476	0,00534	0,00608	0,00619	0,00592	0,00557
30°	0,00385	0,00436	0,00494	0,00504	0,00481	0,00451
20°	0,00302	0,00333	0,00387	0,00398	0,00371	0,00333

Aus den Zahlen der Tabellen haben wir die Diagramme der Fig. 1—4 konstruiert, indem wir auf der Abszisse die hinzugefügten Kresolkonzentrationen, bezogen auf 100 g Lösung, auftrugen und auf der Ordinate die spezifische Leitfähigkeit. Die Angaben für jedes Kresol sind durch ein bestimmtes Zeichen kenntlich gemacht worden.

Die Prüfung der Diagramme und der Tabellen führt zu einigen interessanten Feststellungen, die wir zusammenfassen wollen.

Lösungen von reinem Natriumoleat. Wir haben die elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleat in vier verschiedenen Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,4 n untersucht. Um den Einfluß der Seifenkonzentration anschaulich zu machen, haben wir die molekularen Leitfähigkeiten berechnet und die Ergebnisse in Tabelle XIII eingetragen.

Tabelle XIII. Molekulare Leitfähigkeiten von Na-Oleat.

Seifenkonzentr.	μ 20°	μ 30°	μ 40°	μ 50°	μ 60°
0,1 n	30,2	38,5	47,6	58,0	67,5
0,2 n	30,1	38,4	46,9	57,4	67,2
0,3 n	29,7	38,0	46,8	56,6	68,0
0,4 n	28,5	36,6	45,1	55,2	65,2

Die von uns erhaltenen Werte sind viel höher als die von Dennhardt[5]) erhaltenen und etwas niedriger als die von Kahlenberg und Schreiner[6]) erhaltenen.

[5]) Dennhardt, Diss. (1898) cf. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden und Leipzig 1932).

[6]) Kahlenberg und Schreiner, Z. physik. Chem. **27**, 552 (1898).

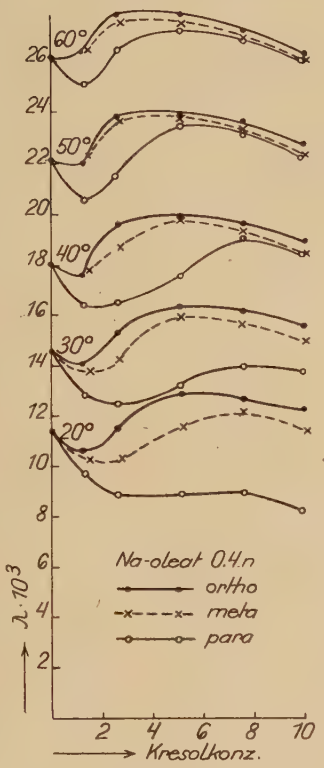


Fig. 1

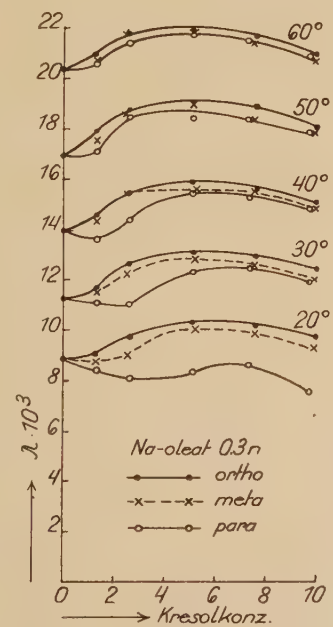


Fig. 2

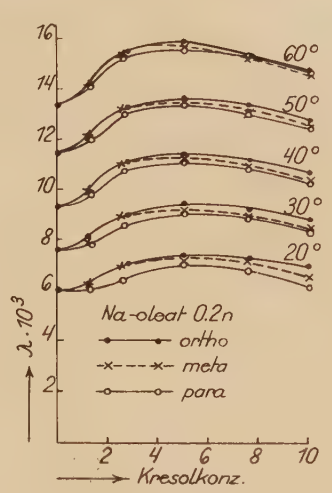


Fig. 3

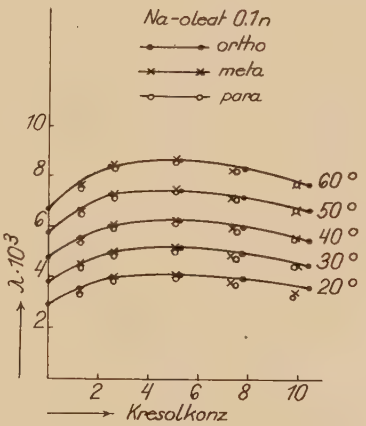


Fig. 4

Der Einfluß der Konzentration zeigt sich in einer sehr schwachen Erhöhung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung für die Lösungen, die zwischen 0,1 und 0,3 n variieren. Wenn man bedenkt, daß die Unterschiede nur selten 1 Proz. überschreiten, kann man die molekulare Leitfähigkeit für diese Konzentrationen als konstant betrachten. Für die 0,4 n-Lösungen wird die molekulare Leitfähigkeit deutlich niedriger. Um dies anschaulich zu machen, haben wir das Verhältnis $\frac{\mu\, 0{,}1\ \mathrm{n}}{\mu\, 0{,}4\ \mathrm{n}}$ berechnet und die Werte in Tabelle XIV eingetragen.

Das Verhältnis ist ungefähr konstant für die verschiedenen untersuchten Temperaturen.

Alle diese Ergebnisse unterstützen die Hypothese, daß bei der elektrischen Leitfähigkeit von

Tabelle XIV. Werte des Verhältnisses $\frac{\mu\, 0{,}1\text{ n}}{\mu\, 0{,}4\text{ n}}$.

T^0	$\frac{\mu\, 0{,}1\text{ n}}{\mu\, 0{,}4\text{ n}}$
60°	1,04
50°	1,05
40°	1,06
30°	1,05
20°	1,06

Natriumoleatlösungen die Veränderung des Dispersionsgrades nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen kann. Für ein elektrolytisches Kolloid, das fähig ist, in Lösung große geladene Teilchen zu bilden, muß der Unterschied zwischen den Dispersionsgraden der beiden Konzentrationen 0,1 und 0,4 n sehr groß sein, und folglich muß man nach den in den früheren Mitteilungen entwickelten Betrachtungen für die molekulare Leitfähigkeit sehr ausgeprägte Unterschiede feststellen können. Wir haben in der zweiten Mitteilung dieser Reihe Gelegenheit gehabt, das Verhalten von Natriumstearat zu prüfen: wir stellten hervorstechende Unterschiede fest, selbst beim Vergleich von 0,2 und 0,1 n Lösungen.

Andererseits ist der Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten von Natriumoleat- und -stearatlösungen sehr aufschlußreich für den hier behandelten Gesichtspunkt. In der Tabelle XV sind die Werte des Verhältnisses der spezifischen Leitfähigkeiten von Natriumoleat- und -stearatlösungen 0,2 und 0,1 n eingetragen. Die Ergebnisse für das Natriumstearat sind der zweiten Mitteilung dieser Reihe entnommen.

Tabelle XV. Werte des Verhältnisses $\frac{\lambda\text{-Oleat}}{\lambda\text{-Stearat}}$.

T^0	0,2 n	0,1 n
60°	4,8	5,2
50°	9,0	5,6
40°	9,6	6,0
30°	10,0	6,3
20°	10,2	6,7

Die Prüfung der Tabelle XV zeigt einen großen Unterschied zwischen diesen beiden Seifen, obgleich ihr Kation das gleiche ist und sich ihr Anion nur durch zwei Wasserstoffatome unterscheidet. Die Leitfähigkeit des Natriumoleates ist 5—10mal größer als diejenige des gleichmolekularen Natriumstearates. Die Werte dieses Verhältnisses sind von der gleichen Größenordnung wie diejenigen des Verhältnisses der Leitfähigkeit von Natriumpalmitat zu -stearat (s. Tabelle IX der zweiten Mitteilung dieser Reihe).

Der auffallende Unterschied zwischen der Leitfähigkeit der gleichmolekularen Natriumoleat- und -stearatlösungen kann nur ihrem verschiedenen Dispersionsgrad zugeschrieben werden.

Kresolierte Natriumoleatlösungen. Der Verlauf der Kurven, welcher die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit der Natriumoleatlösungen in Gegenwart von Kresol darstellt, zeigt in der Tat, daß sich diese Seifen anders verhalten als die bisher untersuchten (Natrium- und Kaliumstearat und -palmitat). Während für die verdünnten und bei höherer Temperatur selbst für die konzentrierten Lösungen das Verhalten des Natriumoleates dem der anderen Seifen gleich ist, indem sie alle Leitfähigkeitskurven mit einem Maximum aufweisen, so ist für konzentrierte Lösungen und bei niedriger Temperatur das Verhalten des Natriumoleates ganz anders: anstatt sich durch den Zusatz von Kresol zu erhöhen, sinkt die elektrische Leitfähigkeit, geht durch ein Minimum und steigt hierauf, um ein Maximum zu durchlaufen. Diese Feststellungen zeigen, daß man für Natriumoleat die hemmende Wirkung der Lyosorption selbst bei Anwesenheit kleiner Kresolmengen berücksichtigen muß.

Unsere Arbeitshypothese, nach welcher sich das Kresol verschieden auf zwei Kräftefelder verteilt, die in dem Oleatmolekül vorhanden sind (das Affinitätsfeld der doppelten Bindung und das elektrische Feld der Ionen), kann für alle Eigentümlichkeiten der erhaltenen Kurven Rechenschaft geben. Wir prüfen unsere Ergebnisse von diesem Gesichtspunkt aus.

Bei den Kurven, die im Anfang eine Verminderung der Leitfähigkeit anzeigen, ist von einer gewissen Kresolkonzentration an eine Leitfähigkeitserhöhung festzustellen. Das Minimum der Kurve ist manchmal sehr gut ausgeprägt. Es ist notwendigerweise der Konkurrenz zweier entgegengesetzter Faktoren zuzuschreiben, die keine anderen sein können als die beiden antibaten Wirkungen der Lyosorption. Man kann ihr Vorhandensein mit Hilfe unserer Hypothese stützen, indem man annimmt, daß sich der Koeffizient der Kresolverteilung auf die beiden Kräftefelder des Oleatmoleküls als Funktion der Konzentration verändert: für die schwachen Kresolkonzentrationen ist die Anzahl der Moleküle, die sich an der Doppelbindung festsetzen, sehr groß, folglich tritt unter diesen Bedingungen die hemmende Wirkung der Lyosorption hervor; mit der Erhöhung der Kresolkonzentration wird die Anzahl der Moleküle, die sich um die Ionen lagern, schätzbar, was die begünstigende Wirkung der Lyosorption auf die Erhöhung des Dissoziationsgrades im

Oleat merkbar werden läßt. Das Minimum der Leitfähigkeit ist die Folge des Wettstreites zwischen diesen beiden antibaten Wirkungen der Lyosorption.

Die Umstände, welche ein Haften des Kresols im Feld der Doppelbindung begünstigen, veranlassen ein merkbares Sinken der Leitfähigkeit und folglich ein Hervortreten des Minimums. Unter diesen Umständen muß man in erster Linie die Temperaturerniedrigung und die Kresolisomerie in Betracht ziehen. Bei niedriger Temperatur muß das Haften des Kresols an der Doppelbindung bevorzugt werden, und in der Tat beobachtet man unter diesen Bedingungen, daß alle Kresolisomeren ein Minimum der Leitfähigkeit veranlassen, besonders bei den konzentrierten Oleatlösungen. Der Einfluß der Kresolisomerie ist bei niedrigen Temperaturen sehr gut merkbar: das Isomere, das die größte Neigung zur Assoziation hat, wird auch die am meisten ausgesprochene Neigung haben, die freie Affinität der doppelten Bindung zu sättigen. Und gerade dies zeigt die Wirklichkeit: die Kurven, die den verschiedenen Isomeren entsprechen, sind genau die eine gegen die andere abgestuft, die tiefsten Leitfähigkeitsminima ergibt das para-Isomere, es reihen sich hierauf das meta- und ortho-Isomere an.

Temperaturerhöhung wird ebenfalls den Koeffizienten der Verteilung des Kresols auf die beiden Felder beeinflussen, indem sie den an der doppelten Bindung haftenden Anteil des Kresols erniedrigt. Die Folge wird eine Verminderung, selbst ein vollständiges Verschwinden des Minimums bei hohen Temperaturen sein. Nur für das para-Isomere besteht das Minimum in 0,4 n-Lösungen noch bei 60°.

Das verschiedene Verhalten der drei Isomeren vermindert sich in dem Maße, wie die Oleatkonzentration abnimmt, um in den 0,1 n-Lösungen fast ganz zu verschwinden. Dieser Einfluß der Oleatkonzentration kann nicht mit einem Unterschied im Dispersionsgrad erklärt werden, weil dieser nicht vorhanden ist, aber er dient zur Stütze der Hypothese, daß der Koeffizient der Kresolverteilung auf zwei Kräftefelder von der Konzentration im System abhängig ist. Aber um diesen Einfluß zu verstehen, darf man nicht die Konzentration des Kresols in der Lösung in Betracht ziehen, sondern seine relative Konzentration, d. h. seine Konzentration im Verhältnis zu der in der Lösung vorhandenen Seife. Wenn man die Kresolkonzentration auf diese Weise berechnet, so ergibt sich, daß z. B. für 0,1 n-Oleatlösungen die relative Konzentration des Kresols für eine gegebene Menge viermal größer ist als für 0,4 n-Lösungen. Für dieselbe Kresolmenge kann man in verdünnten Seifenlösungen unter den Bedingungen, unter denen sich schon die fördernde Wirkung der Lyosorption einstellt, eine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachten. Unter diesen Bedingungen verschwindet das Minimum.

Nach dem Leitfähigkeitsminimum wird die Form der Oleatkurven im allgemeinen der der anderen Seifenkurven gleich, indem sich ein Maximum einstellt. Das Vorhandensein des Maximums kann auf dieselbe Weise erklärt werden wie in den früheren Mitteilungen das der anderen Seifen: es ist immer die Überlagerung der zwei entgegengesetzten Wirkungen der Lyosorption, die es hervorruft. Quantitativ kann man über das Verhalten des Maximums einige interessante Feststellungen machen, die ebenfalls unsere Hypothese unterstützen.

Der aufsteigende Teil der Leitfähigkeitskurve ist um so steiler, je höher die Temperatur ist und je schwächer die solvatisierende Kraft des Kresols ist, d. h. unter Bedingungen, unter denen die Wahrscheinlichkeit eines Festhaltens des Kresols durch die Doppelbindung gering ist. Das Maximum kann aber vollständig verschwinden unter Bedingungen, die die Solvatation begünstigen: das ist der Fall bei 0,4 n-Natriumoleatlösungen bei 20° in Gegenwart von para-Kresol (Fig. 1). In diesem Fall wird das Maximum durch einen horizontalen Teil ersetzt, was auf einen Ausgleich der beiden entgegengesetzten Wirkungen der Lyosorption hindeutet.

Eine andere Feststellung, die man aus dem Gang der Leitfähigkeitskurven ableiten kann, betrifft die Lage des Maximums in Abhängigkeit von der Kresolkonzentration: man beobachtet eine Verschiebung des Maximums nach links, d. h. nach den schwächeren Kresolkonzentrationen zu, bei Erhöhung der Temperatur und bei gegebener Temperatur nach der Isomerie des Kresols in der Reihenfolge para $<$ meta $<$ ortho. Man kann diese Verschiebung des Maximums sehr gut in den 0,4 n-Lösungen beobachten (Fig. 1). Dies ergibt die Schlußfolgerung, daß das Leitfähigkeitsmaximum einer um so höheren Kresolkonzentration entspricht, je günstiger die Bedingungen für das Haften des Kresols an der Doppelbindung sind.

Alle diese Feststellungen über das Verhalten der Leitfähigkeitsmaxima bestätigen also unsere Hypothese über eine veränderliche Verteilung des Kresols auf die zwei Kräftefelder, die im Oleatmolekül enthalten sind. Die Bedingungen (z. B. das Sinken der Temperatur und das Solvatationsvermögen des Kresols), welche die Verteilung des

Kresols auf das Affinitätsfeld der Doppelbindung begünstigen, verursachen, daß die fördernde Wirkung der Lyosorption auf die Leitfähigkeit weniger ausgeprägt ist und später einsetzt, was ein flacheres und einer höheren Kresolkonzentration entsprechendes Maximum veranlaßt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen verschiedener Normalität (von 0,1 bis 0,4 n) in Gegenwart verschiedener Mengen der drei Kresolisomeren bei Temperaturen zwischen 20° und 60° zu dem Zweck, die Beziehungen zu prüfen, welche zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad und der Solvatation lyophiler Kolloide bestehen.

Das Natriumoleat wurde wegen der Doppelbindung in seinen Molekülen gewählt, welche infolge ihres freien Affinitätsfeldes die Solvatation dieser Seife beeinflussen muß. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen in Gegenwart von Kresol gibt die Möglichkeit, ein System kennenzulernen, in welchem die Veränderung des Dispersionsgrades von minimaler Bedeutung ist, während die Lyosorption die Hauptrolle spielt. Indem man sich andererseits davon Rechenschaft gibt, daß das Kresol durch das Affinitätsfeld der Doppelbindung angezogen werden kann, ist es sehr wahrscheinlich, daß man durch diese Untersuchung vor allem die hemmende Wirkung der Lyosorption wird nachweisen können, eine Wirkung, die durch Verminderung der Beweglichkeit des Anions zustande kommt.

Die im ganzen erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

1. Die reinen Natriumoleatlösungen von 0,1—0,3 n zeigen eine fast konstante molekulare Leitfähigkeit; die 0,4 n-Lösung hat eine etwas niedrigere molekulare Leitfähigkeit. Das Verhältnis zwischen den molekularen Leitfähigkeiten der 0,1 n- und 0,4 n-Lösungen ist fast unabhängig von der Temperatur.

Diese Befunde zeigen, daß die Veränderung des Dispersionsgrades bei den von uns untersuchten Natriumoleatlösungen eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

2. Man beobachtet einen großen Unterschied zwischen den elektrischen Leitfähigkeiten von Natriumoleat- und -stearatlösungen. Obgleich ihr Kation dasselbe ist und ihr Anion sich nur durch zwei Wasserstoffatome unterscheidet, beobachtet man in den Oleatlösungen eine 5—10mal höhere Leitfähigkeit als in den gleichmolekularen Lösungen von Natriumstearat. Dieser Unterschied kann nur dem verschiedenen Dispersionsgrad dieser beiden Seifen zugeschrieben werden, was die aus unseren früheren Untersuchungen gezogenen Schlüsse bestätigt.

3. In Gegenwart von Kresol zeigen die Natriumoleatlösungen ein Verhalten, das sich von dem der vorher untersuchten Seifen unterscheidet: in den konzentrierten Lösungen und bei niedriger Temperatur vermindert sich die elektrische Leitfähigkeit bei Zusatz von Kresol, anstatt sich zu erhöhen, geht durch ein Minimum und steigt hierauf, um ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum zu bilden.

4. Das Minimum, das in den Natriumoleatlösungen auftritt, ist um so ausgeprägter, je niedriger die Temperatur ist; mit Erhöhung der Temperatur wird das Minimum immer flacher und verschwindet bei hohen Temperaturen ganz.

5. Der Einfluß der Kresolisomerie ist in den Natriumoleatlösungen stark: die den verschiedenen Isomeren entsprechenden Kurven sind die eine gegen die andere genau abgegrenzt. Die tiefsten Kurven mit dem am stärksten ausgeprägten Minimum werden durch das para-Isomere gebildet, es folgen diejenigen des meta- und ortho-Isomeren. Der Unterschied im Verhalten der drei Isomeren vermindert sich in dem Maße, wie die Temperatur steigt und die Oleatkonzentration sinkt, um in den 0,1 n-Lösungen fast ganz zu verschwinden.

6. Das Leitfähigkeitsmaximum ist um so höher und um so stärker nach den schwachen Kresolkonzentrationen hin verschoben, je höher die Temperatur und je schwächer das Solvatationsvermögen des Kresols ist.

Wir konnten alle diese experimentellen Befunde erklären, indem wir annahmen, daß sich das der Natriumoleatlösung unter den Versuchsbedingungen zugesetzte Kresol verschieden stark auf zwei Kräftefelder verteilt, die sich in diesem Seifenmolekül vorfinden: das freie Affinitätsfeld der Doppelbindung und das elektrische Feld, hervorgerufen durch die dissoziierten Gruppen. Diese Kresolverteilung auf zwei Kräftefelder läßt vor allem entweder die hemmende oder die fördernde Wirkung der Lyosorption hervortreten.

Sowohl das anfängliche Leitfähigkeitsminimum wie das darauf folgende Maximum werden durch den Wettstreit der beiden antibaten Wirkungen der Lyosorption veranlaßt und werden folglich bedingt durch den Koeffizienten der Kresolverteilung auf die beiden Kräftefelder: ist eine größere Menge des Kresols dem Felde der Doppelbindung zugeteilt, so tritt vor allem die

hemmende Wirkung der Lyosorption auf, was ein Leitfähigkeitsminimum veranlaßt; haftet das Kresol zu einem größeren Teile an dem elektrischen Feld, das durch die dissoziierten Gruppen hervorgerufen wird, so zeigt sich vor allem die fördernde Wirkung der Lyosorption, was zu einem Leitfähigkeitsmaximum führt.

Alle Veränderungen der Versuchsbedingungen, die eine Änderung des Koeffizienten der Kresolverteilung auf die beiden Kräftefelder veranlassen (z. B. Konzentration, Temperatur, Kresolisomerie), rufen gleichzeitig eine Änderung der relativen Werte der Minima und Maxima der elektrischen Leitfähigkeit hervor.

Zur Kenntnis der Stärkegallerten.

Von W. Seck und G. Fischer (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 4. September 1940)

A. Einleitung.

Untersucht man native Stärken verschiedener Herkunft auf ihr Gallertbildungsvermögen, so ergeben sich zwei Gruppen: Stärken, deren Lösungen bei geeigneter Konzentration und Temperatur Gallerten ergeben, und solche Stärken, deren Lösungen auch bei Berücksichtigung aller notwendigen Konzentrations- und Temperaturbedingungen nicht gallertbildend sind.

Als Gallerte wird hierbei derjenige kolloide Zustand verstanden, bei dem das Stärke/Wasser-System über die Sol-Gel-Umwandlung hinaus formbeständig wird und neben der Elastizität des Volumens Elastizität der Gestalt annimmt. Im Gegensatz zu der bei allen Stärken durch Abkühlen genügend konzentrierter Lösungen auftretenden Gelstruktur (Scheingallerte) ist die Ausbildung formelastischer Gallerten keine allgemeine Eigenschaft der natürlichen Stärken, sondern ein für bestimmte Stärkearten zu beobachtendes Charakteristikum.

Forscht man nach den Ursachen für diese Gallertbildung, so ist man geneigt, den Amylopektingehalt der betreffenden Stärkeart hierfür verantwortlich zu machen. Bekanntlich entsteht bei der Stärkequellung ein heterodisperses System: Die feindisperse Amylose, der infolge ihres Solcharakters keine wesentlichen kolloidchemischen Wirkungen zuzuschreiben sind, und das grobdisperse Amylopektin, das als Träger der Gelbildung angesehen wird (1).

Vergleicht man nun die Mengen der aus den verschiedenen Stärkearten elektrodialytisch gewinnbaren Amylopektine gemäß Tabelle I, so ergeben sich keine typischen quantitativen Unterschiede zwischen der gallertbildenden und der nicht gallertbildenden Gruppe.

Tabelle I.

Autor	Trennungsmethode	Amylopektin-(β-Amylose-)Ausbeute in Proz. aus: Kartoffel	Maranta	Manihot	Weizen	Mais	Reis
Samec (2)	Elektrodialyse einer 30 Min. auf 120° C erhitzten Stärkelösung	83	82	—	63	76	79,7
Samec (3)	desgl. einer 60 Min. auf 120° C erhitzten Stärkelösung	73,5	72,8	66,1	59,6	44,7	38,2
Taylor (4)	desgl. einer in alkal. NH_4SCN-Lösung gequollenen Stärke . .	96,4	82,5	—	76,2	82,0	—

Der Amylopektingehalt schwankt innerhalb der nicht gallertbildenden Gruppe, zu der — wie weiter unten gezeigt wird — Kartoffel-, Maranta- und Manihotstärke gehören, zwischen 66,1 und 96,4 Proz. je nach Vorgeschichte der zu elektrodialysierenden Lösung und innerhalb der gallertbildenden Gruppe, unter die — wie sich ergeben hat — Mais-, Reis- und Weizenstärke fallen, zwischen 38,2 und 87,9 Proz. Wenn auch auf Grund dieser Übersicht gesagt werden kann, daß die gallertbildenden Stärken offenbar geringere Amylopektinausbeuten ergeben als die Angehörigen der nicht gallertbildenden Gruppe, so finden zwischen beiden Gruppen doch Überschneidungen statt, und der quantitative Gehalt an Amylopektin allein kann jedenfalls nicht für das Gallertbildungsvermögen der betreffenden Stärkeart verantwortlich gemacht werden.

Versucht man an Stelle der mengenmäßigen Abhängigkeit die qualitative Beschaffenheit des betreffenden Amylopektins mit dem Gallertbildungsvermögen in Zusammenhang zu bringen,

so wäre in erster Linie der Phosphorgehalt der Amylopektine zu diskutieren.

Tabelle II.

Stärkeart	Proz. P_2O_5 des Amylopektins nach Samec (7)
Kartoffel	0,175
Maranta	0,039
Manihot	0,034
Weizen	0,104
Mais	0,045
Reis	0,015

Dies ist deshalb naheliegend, weil nach den Untersuchungen von M. Samec (5) sowie J. Northrop und J. M. Nelson (6) die Phosphorsäure integrierender Bestandteil des Amylopektins und für Viskosität und Gelcharakter der betreffenden Stärkelösung als von ausschlaggebender Bedeutung angesehen werden kann. Aber auch hier kann, wie aus der Tabelle II hervorgeht, eine Symbasie nach igendeiner Richtung hin nicht erblickt werden. Sowohl unter den gallertbildenden als auch unter den nicht gallertbildenden Stärken gibt es Amylopektine mit teils hohem, teils niedrigem Gehalt an P_2O_5.

Dagegen konnten eindeutige Zusammenhänge zwischen dem Gallertbildungsvermögen und den äußeren Eigenschaften des Amylopektins festgestellt werden. Diese äußeren Eigenschaften sind derart charakteristisch, daß man mit M. Samec (8) zwei deutlich verschiedene Amylopektinfraktionen unterscheiden kann, und zwar:

I. Kartoffeltypus mit einem klaren, farblosen, durchsichtigen, gelatinösen und stark zügigen Amylopektin.

II. Weizentypus mit einem undurchsichtigen, milchigen, weißen, dünnen, pastösen und nicht zügigen Amylopektin.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, gehören die gallertbildenden Stärken dem Weizentypus und die nicht gallertbildenden Stärken dem Kartoffeltypus an.

Die Gallertbildung der natürlichen Stärken scheint daher keine Frage des Amylopektingehaltes noch seiner qualitativen Beschaffenheit, sondern ein quellungsanalytisches Phänomen zu sein; denn als solches muß das verschiedene optische Verhalten der Amylopektinlösungen gedeutet werden: Der suspensoide Charakter des Weizentypus entspricht einer unvollkommenen Hydratation, während die klare, gelatinöse Lösung des Amylopektins vom Kartoffeltypus als Resultat einer weitgehenden Hydratisierung des Substrates angesehen werden kann.

Die Hydratisierung des Stärkekornes ist daher zweifellos ein ausschlaggebender Faktor im Hinblick auf die gallertbildenden Eigenschaften der betreffenden Stärke, und es war Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Zusammenhänge zwischen Gallertbildung einerseits und dem quellungsanalytischen Verhalten andererseits experimentell zu verfolgen.

B. Methodisches.

I. Vorgeschichte der Stärkelösung.

Es ist selbstverständlich, daß bei Untersuchungen an einem derart labilen System, wie die gequollene Stärke es darstellt, seine Vorgeschichte streng und eindeutig definiert werden muß. Als besonders wichtige Faktoren erschienen im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen Quellungstemperatur und mechanische Einflüsse während des Quellungsvorganges. Beide Faktoren beeinflussen, wie bekannt, den kolloiden Charakter des Systems in ausschlaggebender Weise.

Wie Wo. Ostwald (9) gezeigt hat, ist mit dem Erreichen der Verkleisterungstemperatur für beispielsweise Kartoffelstärke von 59° C das Quellungsmaximum keineswegs erreicht, sondern es tritt weitere Peptisation, gekennzeichnet durch steilen Anstieg der Viskositäts/Temperaturkurve, ein. Mit dem Erreichen des Quellungsmaximums ist das System aber nicht stabil geworden, sondern es erfolgt, wie W. Seck (10) gezeigt hat, bei weiterem Erhitzen wieder Rückgang der Viskosität, der durch mechanisches Rühren beschleunigt wird und auf eine Abnahme der Strukturierung des Systems zurückgeführt werden kann. Wie sehr diese thermischen Einflüsse den kolloiden Charakter des Systems überhaupt beeinflussen, geht aus den Untersuchungen von M. Samec und H. Haerdtl (3) hervor, die zusammenfassend feststellen, daß „je länger und je intensiver die Stärkelösung erhitzt wird, ein desto geringerer Bruchteil der gelösten Substanz sich elektrodialytisch fällen läßt", d. h. desto mehr verschiebt sich das Verhältnis der grobdispersen Amylopektinmodifikation gegenüber der feindispersen Amylose zugunsten der letzteren. In Übereinstimmung damit stehen die Befunde von F. H. Thurber (11), der an Batatenstärke je nach der zwischen 70 und 80° C schwankenden Verkleisterungstemperatur Amylopektinausbauten von 34 bis 54 Proz. erhielt.

Da mit dieser Beeinflussung des Amylopektingehaltes nicht nur mit quantitativen, sondern wohl mehr noch mit qualitativen Veränderungen zu rechnen ist, und zwischen qualitativen Eigen-

schaften des Amylopektinanteiles und dem Gallertbildungsvermögen Zusammenhänge zu bestehen schienen, mußte auf die Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen bei der Vorbereitung der Lösungen besonders großer Wert gelegt werden.

Für die Versuche wurden die Quellungen einheitlich in der nachfolgend beschriebenen Weise hergestellt:

Vorschrift I (gequollen).

Die in kaltem Wasser suspendierte Stärke wurde in einem flachen Emaillegefäß unter mäßigem Rühren mit einem Holzspatel auf offener Flamme und Asbestpappe auf 85° C erwärmt. Sofort nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Erwärmung abgebrochen. Die Wärmezufuhr war in allen Fällen so reguliert, daß die etwa 20° C betragende wässerige Suspension innerhalb von 4 Minuten 85° C erreichte. Die Temperatur von 85° C wurde deshalb gewählt, weil einerseits hier noch keine wesentliche Verquellung zu erwarten war, anderseits aber die Quellungstemperatur der erst bei höheren Temperaturen quellenden untersuchten Stärken, wie Marantastärke, (82° C) deutlich überschritten war.

Bei dieser Arbeitsweise war also eine Hydratisierung über das Quellungsoptimum hinaus, d. h. eine Verquellung kaum anzunehmen. Um aber das Verhalten der Gallerten auch nach einer Verquellung des Kornes kennenzulernen, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der die zu untersuchende Lösung 5 Minuten lang auf der Quellungstemperatur von 85° C gehalten wurde. Hierbei konnte zweifellos schon mit Dispersitätsänderungen gerechnet werden, und es war interessant, deren Einfluß auf das Gallertbildungsvermögen festzustellen.

Vorschrift II (erhitzt).

Die Stärkesuspension wurde gemäß Vorschrift I auf 85° C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde dieselbe durch entsprechende weitere Wärmezufuhr noch genau 5 Minuten gehalten. Durch mäßiges Rühren mit dem Holzspatel wurde dafür Sorge getragen, daß keine Überhitzungen stattfanden. Während des längeren Erhitzens verdampften meßbare Mengen Wassers. Wie durch übereinstimmende Vorversuche ermittelt, mußten zu 250 g Stärkesuspension vor dem Erhitzen 12 ccm kaltes Wasser zugefügt werden, damit nach Beendigung des Erhitzens genau 250 g resultierten.

Neben den thermischen Bedingungen der Quellung mußten auch die mechanischen Vorgänge berücksichtigt werden. Bei Herstellung der Lösungen gemäß den Vorschriften I und II wurde die Stärkesuspension schwach gerührt. Ein mechanischer Einfluß war unter diesen Umständen nicht zu erwarten. Um aber auch den mechanischen Faktor in bezug auf das Gallertbildungsvermögen kennenzulernen, wurde die gequollene Stärke extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten ausgesetzt. Dies geschah durch Behandlung der Stärkelösung in einer Hurrell'schen Kolloidmühle, worüber in einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Seck und G. Fischer (12) berichtet wurde.

Das Prinzip der Hurrell'schen Kolloidmühle besteht darin, daß die Flüssigkeit in einem durch zwei konzentrische Zylinder gebildeten Spalt Scherkräften ausgesetzt wird. Wie aus der Fig. 1

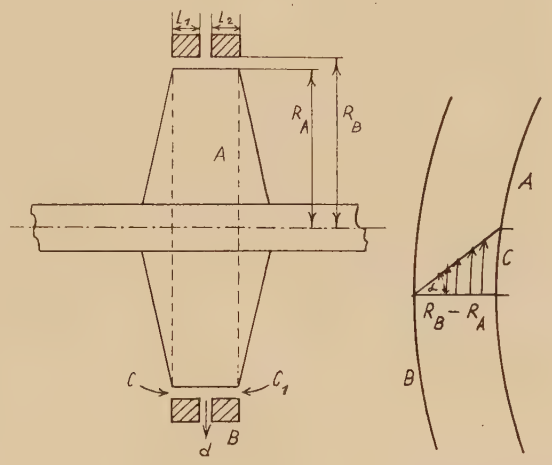


Fig. 1a Fig. 1b

ersichtlich, werden diese Scherkräfte dadurch erzeugt, daß der Rotor A (Radius R_A) in dem durch den Stator B gebildeten ringförmigen Gehäuse mit dem Innendurchmesser $2 \cdot R_B$ mit hoher Winkelgeschwindigkeit rotiert. Der dadurch gebildete Spalt hat eine Weite von $R_B - R_A$ und eine wirksame Länge von $l_1 + l_2 = L$. Die Flüssigkeit tritt bei c, c_1 in den Spalt ein und verläßt diesen bei d.

Das dabei erreichte Geschwindigkeitsgefälle hängt — wie aus Fig. 1b hervorgeht — von der Spaltweite $R_B - R_A$, sowie von der Winkelgeschwindigkeit des Rotors A ab. Bei den nachfolgend gewählten Abmessungen und Betriebsdaten der Hurrell'schen Apparatur ergab sich ein Geschwindigkeitsgefälle von $3{,}9 \cdot 10^5\ \text{sec}^{-1}$ [vgl. (12)]. Durch dieses extrem hohe Geschwindigkeitsgefälle konnten Wirkungen erzielt werden, die weder bei viskosimetrischen Messungen [hier werden Verschiebungsgeschwindigkeiten von 1,92 bis 26,88 sec^{-1} erreicht (13)] noch durch Rührvorgänge hervorgerufen werden können.

Vorschrift III (mechanisch behandelt).

Die gemäß Vorschrift I hergestellten Stärkequellungen wurden nach dem Abkühlen auf 70° C durch eine Hurrell'sche Kolloidmühle gegeben. Deren Abmessungen und Betriebsdaten waren folgende:

Radius des Rotors $R_A = 75{,}00$ mm,
Radius des Stators $R_B = 75{,}12$ mm,
Spaltbreite $l_1 + l_2 = L = 12$ mm,
Winkelgeschwindigkeit $= \frac{360^0}{10^{-2}\,\text{sec}} =$
Umdrehungszahl 6000/min.

II. Bestimmung der Gallertfestigkeit.

Gemäß der in der Einleitung gegebenen Definition sind nur solche Stärken als gallertbildend anzusehen, die fähig sind, formelastische Gallerten zu bilden. Es muß daher auf diese die Elastizitätslehre für homogene, isotrope Körper Anwendung finden können. Dementsprechend müssen weiter die für diese Körper gültigen Definitionen der elastischen Eigenschaften sowie die sich daraus ergebenden mathematischen Beziehungen Gültigkeit haben.

Grundlegend wird daher auch für Stärkegallerten das Hooke'sche Gesetz sein, wonach der Elastizitätsmodul der Dehnung E_D

$$E_D = \frac{P \cdot L}{l \cdot q}\ \text{kg/mm}^2 \qquad (1)$$

ist. Dabei bedeutet P das Gewicht in kg, das einen Körper von der Länge L m und dem Querschnitt q mm² um l m verlängert. Unter der Voraussetzung der Erfüllung des Hooke'schen Gesetzes kann auch an Stelle des Elastizitätsmoduls der Dehnung der Elastizitätsmodul der Scherung N oder derjenige des Druckes (Eindringungsmodul) E' treten. Zwischen diesen einzelnen Formänderungen bestehen einfache Zusammenhänge, auf die weiter unten eingegangen werden wird.

Um die Gallertfestigkeit der verschiedenen Stärkearten zu ermitteln, war nun grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, irgendeinen der drei möglichen Elastizitätsmodule zur experimentellen Bestimmung heranzuziehen. Auf Grund von an Gelatinegallerten gemachten Erfahrungen erschien es zweckmäßig, unter den experimentell bestimmbaren Module denjenigen des Druckes, d. h. den Eindringungsmodul E' zu wählen. Als geeignete Apparatur für die Bestimmung von E' wurde der Elastometer nach E. Goebel (14) benutzt.

Der Goebel'sche Elastometer besteht aus einem Mikroskopstativ, bei dem eine Stempelstange mit einer flachen Stempelplatte auf- und abwärts bewegt werden kann. Die Bewegung der Stempelstange wird durch eine Zahnstange auf den Zeiger eines Zeigerwerkes übertragen. Die Stempelplatte wird durch Auflegen von Gewichten in die zu untersuchende Gallerte gepreßt und dringt je nach Stärke der Belastung in diese ein. Das Gewicht des Stempels mit Gewichtsauflage und innerer Reibung ist durch das Gegengewicht g kompensiert, so daß sich die Stempelstange stets im Gleichgewicht befindet. Die Belastungsgewichte müssen erschütterungsfrei aufgelegt werden können, hierzu dient die Gabel G, in deren Vertiefungen die zylindrischen Belastungsgewichte eingelegt werden.

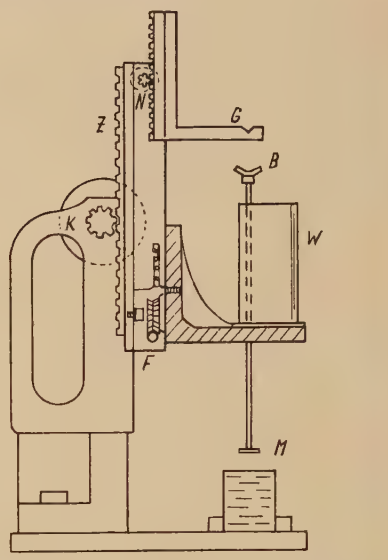


Fig. 2

Zur Messung wird die Stempelstange bis zum unteren Anschlag gesenkt, der Zeiger steht auf 0. Die Stempelstange wird durch Grob- und Feineinstellung (K und F) soweit auf die Gallertoberfläche gesenkt, bis der Zeiger sich um 360° gedreht hat und wieder auf 0 steht. Die Belastungsgewichte werden nun mit Hilfe der Gabel aufgelegt, der Zeigerausschlag festgestellt. Durch Aufwärtsbewegung der Gabel wird das Gewicht wieder abgehoben, innerhalb der Elastizitätsgrenze kehrt die Stempelstange in ihre Ausgangsstellung zurück.

Die zu untersuchende Gallerte befindet sich in einem zylindrischen Gefäß, dessen Boden plangeschliffen ist. Die Abmessungen (82 mm Höhe, 51 mm äußerer, 47 mm innerer Durchmesser)

sind so gewählt, daß die Randadhäsion zwischen Gallerte und Gefäß aufgehoben wird. Der Bodendruck kann dann nach den Untersuchungen von S. E. Sheppard und S. S. Sweet (15) vernachlässigt werden. Bei Verwendung eines flachen Stempels ändert sich der Stempeleindruck innerhalb der Elastizitätsgrenze proportional mit der Gewichtsbelastung.

Unter diesen Voraussetzungen kann für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls das Hookesche Gesetz angewendet werden (1), und zwar wird:

P = Belastungsgewicht in g,
L = Stempeldurchmesser · Apparatenkonstante,
l = Eindringung des Stempels in mm (= Skalenteile · 10),
q = Stempelquerschnitt in mm².

Bei der verwendeten Apparatur war $L = 10{\cdot}2$, — die Apparatenkonstante wurde von E. Goebel (14) für die vorliegende Apparatur zu 2 bestimmt —, und dementsprechend $q = 78{,}5$. Da bei den Messungen mit dem Goebel'schen Elastometer nicht E_D des Hooke'schen Gesetzes, sondern E' gemessen wurde, mußte noch die Beziehung zwischen diesen beiden Größen berücksichtigt werden. Hierfür gilt nach H. Hertz (16) und F. Auerbach (17):

$$E' = \frac{E_D}{1 - \mu^2} \quad \text{oder} \quad E_D = E' \cdot (1 - \mu^2). \qquad (2)$$

Hierbei bedeutet μ das Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation (Poisson). Ohne zunächst zahlenmäßig auf diesen Wert einzugehen, ergibt sich somit für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls E_D mit Hilfe der Goebelschen Apparatur folgende Beziehung:

$$E_D = \frac{P \cdot 20 \cdot (1 - \mu^2)}{l \cdot 78{,}5}. \qquad (3)$$

Was den Wert der Elastizitätszahl μ angeht, so handelt es sich hier um eine Materialkonstante, deren Beziehung zu E_D durch die fundamentale Gleichung der Elastizitätslehre:

$$E_D = \frac{3 \cdot (1 - 2\mu)}{\beta} \qquad (4)$$

wiedergegeben wird. Hierbei ist β der Kompressibilitätskoeffizient. Wenn das Gesamtvolumen der gedehnten Materie — sehr kleine Dehnungen vorausgesetzt — konstant bleibt, nimmt μ den Wert 0,5 an. Der Idealfall ist für Flüssigkeiten gegeben, deren Gesamtvolumen im Falle einer angenommenenen Längsdilatation tatsächlich konstant bleiben würde und deren Wert für E_D mangels elastischer Eigenschaften notwendigerweise gleich 0 ist. Diese Voraussetzung wird von der Gleichung (4) nur dann erfüllt, wenn $\mu = 0{,}5$ ist. Aber auch für stark gequollene Gele, die unter dem Einfluß kleiner Dehnungen praktisch als volumenkonstant angesehen werden können, ist $\mu = 0{,}5$.

In der Tat fand Maurer (18) diesen Wert für Gelatinegallerten und S. E. Sheppard und Mitarbeiter (19) haben ihn ihren ebenfalls an Gelatinegallerten durchgeführten Untersuchungen zugrunde gelegt. Wenn es sich hier auch nur um einen Näherungswert handelt, der von 0,5 um so weniger abweicht, je geringer die Volumenänderung bei der Dilatation ist, so ist auch der absolute Betrag der Abweichung nur äußerst gering.

Barus (20) hat gezeigt, daß der Kompressibilitätskoeffizient β für Gelatinegallerten äußerst klein ist und sich in Größenordnungen von 10^{-6} bewegt. Um E_D, dessen Wert — für $\mu = 0{,}5$ — gleich 0 ist, endliche Werte annehmen zu lassen, genügt es daher, daß der Wert μ nur um wenige Promille von 0,5 abweicht.

In Anbetracht dieser Erwägungen konnte also angenommen werden, daß auch für Stärkegallerten, die als ebenfalls stark gequollene Gele in ihren elastischen Eigenschaften mit den Gelatinegallerten so weitgehend übereinstimmen, für μ der Wert 0,5 Gültigkeit besitzt, ohne daß sich dabei meßbare Abweichungen der so errechneten E_D-Werte von den tatsächlichen ergeben.

Die Gleichung (4) nimmt daher folgende Form an:

$$E_D = \frac{P \cdot 20 \cdot (1 - 0{,}25)}{l \cdot 78{,}5} = \frac{P}{l} \cdot 0{,}191. \qquad (5)$$

Wird also P in g und l in mm gemessen, so erhält man E_D in g/mm².

Im Bereich elastischer Deformationen muß bei ein und derselben Gallerte das Verhältnis von P: l konstant sein, d. h. doppelte Gewichtsbelastung muß doppelt tiefes Eindringen des Stempels bewirken. Im allgemeinen vertragen gut ausgebildete Stärkegallerten eine Gewichtsbelastung des Stempels bis 50 g. Es wurden aber außerdem noch geringere Belastungen von 25 und 10 g angewendet. Die jeweils bewirkte Eindringung des Stempels l stand in befriedigendem, konstantem Verhältnis zu P. Sofern sich Abweichungen zeigten, wurden die Mittelwerte der Quotienten den Berechnungen zugrunde gelegt.

Solche Gallerten, bei denen wegen ihrer geringeren Gallertfestigkeit eine Gewichtsbelastung von 50 g über die Elastizitätsgrenze hinaus schon zu bleibenden Deformationen führte, wurden nur mit 10 und 25 g belastet. Sofern das P: l-Ver-

hältnis beider Messungen nicht übereinstimmte, wurde auch hier für die Berechnung von E_D der Mittelwert zugrunde gelegt.

Schließlich gab es Gallerten, die nur eine Gewichtsbelastung von 10 g vertrugen und selbst bei dieser geringen Belastung bereits einen relativ hohen Wert für l ergaben. Solche Gallerten wurden als nichtelastisch angesehen, insbesondere deswegen, weil bei nicht sofortiger Entlastung der Gallerte in fast allen derartigen Fällen bleibende Deformationen herbeigeführt, d. h. der Nullpunkt der Elastometerskala nach der Entlastung nicht mehr erreicht wurde.

Um die Messungen an frischen Gallertoberflächen vornehmen zu können, wurden die Gallertgefäße, deren Inhalt ca. 142 ccm betrug, mit einer Papiermanschette versehen, die über den oberen Rand des Gallertgefäßes hervorstand und es gestattete, die so vorbereiteten Gläser mit ca. 200 ccm der zu untersuchenden Lösung zu beschicken. Die Lösung wurde unmittelbar nach dem Bereiten, also heiß, eingebracht und in einem Kühlthermostaten bei 15° C während 4 Stunden erstarren lassen. Danach wurde oberhalb des Gefäßrandes die Papiermanschette mit der darin befindlichen Gallerte abgeschnitten und unmittelbar darauf die Messung vorgenommen.

III. Viskositätsmessungen.

Neben der Gallertfestigkeit wurde die Viskosität der betreffenden Stärkelösungen bestimmt. Und zwar wurden die Viskositätsmessungen unmittelbar nach dem Bereiten der Lösungen bei 70° C und außerdem — entsprechend der Bestimmung der Elastizität — nach 4 Stunden bei 15° C bestimmt. Die bei 70° C gemessene Viskosität wurde als Anfangsviskosität und diejenige bei 15° C als Endviskosität bezeichnet.

Die Messungen selbst wurden im Höppler-Viskosimeter mit Ultrathermostaten vorgenommen.

Da besonders für die Bestimmung der Endviskosität sich Stärkekonzentrationen von 7,5 Proz. als zu hoch erwiesen, wurden alle Viskositätsmessungen bei 3,75 Proz. Stärketrockensubstanz vorgenommen. Die Bereitung der Stärkelösung zur Viskositätsmessung geschah in genau der gleichen Weise, wie dies bei der Herstellung der Gallerten beschrieben wurde. Es wurde auch hier, entsprechend den Vorschriften I, II und III, die Stärke entweder nur gequollen, erhitzt oder mechanisch behandelt.

C. Experimentelles.

I. Das Gallertbildungsvermögen natürlicher Stärken.

1. Untersuchungen der Gallertfestigkeit.

Nach den unter B beschriebenen Gesichtspunkten wurden nunmehr einige native Stärken in bezug auf ihr Gallertbildungsvermögen untersucht.

Die Untersuchungen wurden auf folgende Stärkearten ausgedehnt:

a) Samenstärken:
   1. Maisstärke aus Zea Mays L.
   2. Reisstärke aus Oryza sativa L.
   3. Weizenstärke aus Triticum vulgare.

b) Wurzelstärken:
   4. Kartoffelstärke aus Tuberosum solanum
   5. Maranta- (Westindische Arrowroot-) Stärke aus Maranta arundinacea L.

c) Stammstärke:
   6. Sagostärke aus Metroxylon Sagu.

Von den betreffenden Stärken wurden unter Berücksichtigung ihres Wassergehaltes 7,5proz. Suspensionen (berechnet auf Stärketrockensubstanz, Tabelle III) mit destilliertem Wasser hergestellt und diese Stärkesuspensionen entsprechend den angegebenen Vorschriften I, II und III behandelt.

Tabelle III.

Stärkeart	Wassergehalt in Proz.	g Einwaage pro 200 ccm H_2O
Mais . . .	14,0	17,3
Reis . . .	12,3	16,3
Weizen . .	11,4	16,0
Kartoffel. .	18,0	18,2
Maranta . .	14,9	17,6
Sago . . .	15,1	17,7

Nach 4stündigem Stehen wurde die Gallertfestigkeit bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß Mais-, Reis- und Weizenstärke gut ausgebildete, elastische Gallerten geben, während eine Gallertbildung bei Kartoffel-, Maranta- und Sagostärke nicht festzustellen ist. Zwar wird in einzelnen Fällen bei den drei letztgenannten Stärkearten und bei Belastungen des Elastometers mit 10 g ein Meßergebnis erzielt, doch können, wie bereits festgestellt wurde, Systeme, die keine höhere Belastung als 10 g vertragen, nicht als gallertbildend angesehen werden. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die mangelnde Gallertbildung hierbei keineswegs eine Frage der Konzentration ist, denn diese nicht gallertbildenden

Tabelle IV.

Stärkeart	Herstellungsvorschrift für die Gallerte: I Gequollen			II Erhitzt			III Mech. behandelt			E_D-Werte · 10 für Vorschrift		
	Skalengrade bei Belastungen von P =											
	10 g	25 g	50 g	10 g	25 g	50 g	10 g	25 g	50 g	I	II	III
Mais	8	22	—	9	25	—	14	40	—	2,27	2,01	1,28
Reis	13	30	—	14	38	—	27	—	—	1,53	1,31	—
Weizen	10	26	—	6	24	—	14	—	—	1,87	2,58	—
Kartoffel	29	—	—	31	—	—	—	—	—	—	—	—
Maranta	26	—	—	29	—	—	—	—	—	—	—	—
Sago	—	—	—	38	—	—	—	—	—	—	—	—

Stärken geben auch in höheren Konzentrationen zwar mehr oder weniger feste Gele, keineswegs aber Gallerten, die den Gesetzen der Elastizitätslehre gehorchen.

Unter den gallertbildenden Stärken zeigen sich Zusammenhänge zwischen Festigkeit und Herstellungsart der Gallerte:

Infolge längerer Erhitzung (Vorschrift II) oder durch mechanische Behandlung (Vorschrift III) sinkt die Gallertfestigkeit. Die an sich gallertfeste Maisstärke gibt dabei trotz dieser mechanischen Behandlung noch meßbare Gallerten, während dies bei den weniger gallertfesten Stärken (Reis- und Weizenstärke) nicht mehr der Fall ist. Reisstärke macht insofern eine Ausnahme, als hier das Maximum der Gallertfestigkeit erst nach dem Erhitzen (Vorschrift II) erreicht wird. Auf diese Erscheinung wird noch zurückgekommen werden.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen: Unabhängig von der Herstellungsvorschrift für die Gallerte sind Kartoffel-, Maranta- und Sagostärke nicht gallertbildend. Mais-, Reis- und Weizenstärke bilden formelastische Gallerten, deren Festigkeit abhängig ist von der Art ihrer Bereitung.

2. Viskosität und Gallertfestigkeit.

Es war Zweck der nun folgenden Untersuchungen, Zusammenhänge zwischen der Viskosität der Lösungen, ihrer Vorgeschichte und den elastischen Eigenschaften der Gallerten zu finden. Die Viskositätsmessungen wurden in der schon beschriebenen Weise durchgeführt.

Da die Lösungen Strukturviskosität zeigten und die Solviskosität gemessen werden sollte, mußten die Fallzeiten so lange verfolgt werden, bis ein gleichbleibendes Meßergebnis erzielt wurde. Die sich ergebenden Zähigkeiten sind in der Tabelle V enthalten.

Tabelle V.

Stärkeart	Herstellungsvorschrift für die Gallerte: I Gequollen		II Erhitzt		III Mechanisch behandelt	
	Viskositäten in cp bei					
	70°	15°	70°	15°	70°	15°
Mais	12,1	210,0	29,9	622,5	20,2	1485,0
Reis	27,4	49,8	26,6	91,3	26,6	135,3
Weizen	13,5	52,3	16,6	330,0	13,0	585,0
Kartoffel	255,0	9450,0	240,0	5520,0	18,3	99,6
Maranta	120,0	1350,0	124,5	3822,0	14,9	62,3
Sago	8,8	337,0	5,8	195,0	5,2	62,3

Bei der Betrachtung dieser Werte lassen sich folgende Zusammenhänge erkennen:

1. Die gallertbildenden Stärken (Mais, Reis und Weizen) zeigen durchweg niedrige Anfangsviskositäten von 12,1 bis 29,9 cp. Demgegenüber zeigen die nicht gallertbildenden Stärken (Kartoffel und Maranta) eine hohe Anfangsviskosität von 120,0 bis 255,0 cp. Eine Ausnahme hiervon macht die ebenfalls nicht gallertbildende Sagostärke mit der sehr niedrigen Anfangsviskosität von 5,8 bzw. 8,8 cp. Dieses auffallende viskosimetrische Verhalten läßt sich folgendermaßen erklären (12):

Bei Sagostärke findet im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Stärken im Augenblick der Quellung ein spontaner Kornzerfall statt, wie

dies z. B. bei Wurzelstärken erst durch mechanische Behandlung erreicht wird. Wegen dieses abnormen Verhaltens kann Sagostärke nicht in den Rahmen der viskosimetrischen Betrachtungen eingeschlossen werden.

2. Während somit eine Abhängigkeit der Anfangsviskosität (70°) von den gallertbildenden Eigenschaften zu erkennen ist, lassen sich bezüglich der Endviskosität (15° C) derartige Zusammenhänge nicht finden: Unter den gallertbildenden Systemen finden sich sowohl niedrige (49,8 cp.) als auch außerordentlich hohe (1485,0 cp.) Viskositätswerte.

Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der beim Erkalten einer Stärkelösung erzielte viskosimetrische Effekt auf verschiedene, sich überlagernde Faktoren zurückgeführt werden muß. Neben der Viskositätserhöhung beim Erkalten, also der mechanischen Immobilisierung der dehydratisierten und dadurch stärker aneinander haftenden Stärketeilchen, spielt der viskosimetrische Einfluß beim Altern der erkalteten Stärkelösung eine entscheidende Rolle. Es kommt dabei zur Ausbildung von Gelstrukturen, doch läßt sich viskosimetrisch nicht differenzieren, ob diese Strukturierung zu einer elastischen Gallerte oder zu einem nicht elastischen Gelzustand, einer Scheingallerte führt. So haben E. Komm und U. Martin (21) nachgewiesen, daß gerade bei nativer Kartoffelstärke, die als nicht gallertbildend bekannt ist, die stabile, d. h. durch gelinde mechanische Beanspruchung nicht zerstörbare Strukturviskosität beim Altern des Systems starke Zunahme erfährt.

Ebenso ist naturgemäß zu erwarten, daß dies bei den gallertbildenden Stärken der Fall ist. Eine quantitative viskosimetrische Differenzierung des Gallertbildungsvermögens ist daher nicht möglich.

3. Dagegen erlauben die Viskositätsmessungen Aussagen zu machen über Zusammenhänge zwischen dem Quellungsgrad der Stärke/Wasser-Systeme und der Gallertbildung. Zunehmender Quellungsgrad erhöht das Volumen der Stärketeilchen und damit die Viskosität der Lösung. Dementsprechend zeigt sich, daß das Gallertbildungsvermögen an einen niedrigen Quellungsgrad gebunden ist. Denn nur schwach hydratisierte Systeme mit geringer Anfangs- und Endviskosität sind gallertbildend. Zunehmende Hydratisierung, die sich besonders in einer starken Zunahme der Endviskosität zu erkennen gibt, führt zum Verlust der gallertbildenden Eigenschaften. Andererseits zeigt das Beispiel Weizenstärke, daß auch ungenügende Hydratisierung das Gallertbildungsvermögen beeinträchtigt. Die nur kurz auf 85° C erwärmte, an sich schwer quellbare Weizenstärke (Verkleisterungstemperatur 82° C) ist in diesem Zustand noch nicht genügend hydratisiert. Erst 5 Minuten langes Erhitzen peptisiert die Stärketeilchen genügend, um als Strukturelemente für eine elastische Gallerte zu dienen.

Die Zusammenhänge zeigen also, daß es im Hinblick auf das Gallertbildungsvermögen ein Quellungsoptimum gibt, das bei schwer quellbaren Stärken erst nach genügender Peptisation erreicht wird, bei leicht quellbaren Stärken dagegen schon im Augenblick der vollständigen Quellung überschritten wird. Es war nun naheliegend, das übermäßige Quellungsvermögen zu leicht hydratisierbarer Stärken zu verringern und nichtgallertbildende Stärken auf diese Weise gallertbildend zu machen.

Die hierzu durchgeführten Untersuchungen sind Gegenstand des nächstfolgenden Kapitels.

II. Beeinflussung der Gallertbildung durch Veränderung des Peptisationsvermögens unverkleisterter Stärke.

Aus den Mitteilungen von Wiegel (22) ist bekannt, daß es grundsätzlich möglich ist, aus nicht gallertbildender Kartoffelstärke eine gallertbildende Stärke zu erhalten. Hiernach wird die Gallertbildung dadurch erreicht, daß Kartoffelstärke in unverkleistertem Zustand einige Stunden mit warmem Wasser behandelt wird.

Inzwischen sind nun aus der Patentliteratur sowie auf Grund von technischen Darlegungen eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, die das gleiche Ziel, nämlich die Überführung der nicht gallertbildenden Kartoffelstärke in eine gallertbildende (Puddingstärke), verfolgen. Die verschiedenen hierbei angewandten Methoden lassen sich gemeinsam dadurch kennzeichnen, daß wässerige Stärkesuspensionen hydrolysierenden Agenzien bei gewöhnlichen oder erhöhten Temperaturen — jedoch immer unterhalb der Quellungstemperatur der Stärke — ausgesetzt werden.

In Anlehnung an diese Verfahren wurden Stärkesuspensionen mit Oxydationsmitteln sowie mit verdünnten Säuren behandelt und die dabei erzielten Veränderungen der Peptisationsbedingungen im Zusammenhang mit dem Gallertbildungsvermögen untersucht.

1. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln.

a) Natriumsuperoxyd.

Die Arbeitsweise bestand grundsätzlich darin, daß Stärke unterhalb der Quellungstemperatur

mit Na_2O_2 behandelt wurde. Um hinsichtlich des Gallertbildungsvermögens die besten Resultate zu erzielen, mußten Konzentration der Lösung, Einwirkungsdauer und Temperatur variiert und bei jedem Versuch die Gallertfestigkeit bestimmt werden. Die Versuche wurden zunächst an Kartoffelstärke durchgeführt und die dabei erhaltenen Vorschriften auf Maranta- und Sagostärke angewandt.

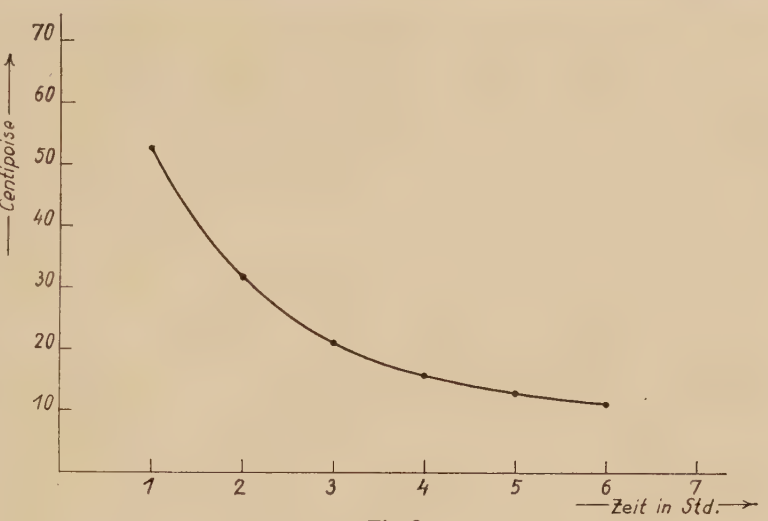


Fig. 3

Versuch 1. 250 g Kartoffelstärke wurden in 375 ccm Wasser, worin 3,0 g Na_2O_2 gelöst waren, unter Rühren eingegeben. Die Temperatur des Wassers betrug 20° C. Die Stärke wurde 6 Stunden der Einwirkung des Na_2O_2 ausgesetzt, danach auf der Nutsche abgesaugt, der Rückstand in 750 ccm destilliertem Wasser aufgeschlämmt, 10 Minuten mechanisch gerührt und nochmals abgesaugt. Diese Reinigungsoperation wurde 4mal wiederholt. Die so behandelte Stärke wurde ca. 20 Stdn. bei 50—52° C getrocknet und dann gesiebt (Zwischenprodukt Zw.). Ein Teil des Produktes wurde 90 Minuten bei 120° C weitergetrocknet (Endprodukt E.). Aus Zwischen- und Endprodukt wurden nach der schon beschriebenen Vorschrift I jeweils Gallerten bereitet und die Gallertfestigkeiten bestimmt.

Versuch 2. Behandlung wie unter Versuch 1 angegeben, jedoch wurden der letzten Wäsche 0,75 ccm 38proz. HCl zugesetzt. Weiterverarbeitung wie oben.

Versuch 3. 250 g Kartoffelstärke wurden in 375 ccm Wasser, das 3,0 g Na_2O_2 gelöst enthielt, unter Rühren bei 50° C behandelt. Nach 1 Stunde ließ sich die Masse nicht mehr durchrühren, da die Stärke verquollen war. Der Versuch mußte abgebrochen werden.

Versuch 4. Wie Versuch 3, jedoch 6 Stunden bei 35° C kräftig gerührt. Der letzten Wäsche wurden 0,75 ccm HCl zugesetzt. Das Produkt war gelb gefärbt und hatte leicht dextrinartigen Geruch.

Versuch 5. Wie Versuch 4; durch erhöhten Zusatz von HCl (1,0 ccm) wurde die Farbe besser, blieb aber noch schwach gelblich.

Es sollte festgestellt werden, ob die Einwirkungsdauer von 6 Stunden beibehalten werden muß, oder ob vielleicht schon früher ein gallertbildendes Produkt — erkennbar an der niedrigeren Viskosität — entstand. Zu diesem Zweck wurde Versuch 5 mit doppelter Menge angesetzt und stündlich 100 ccm der Suspension abpipettiert. Es wurden die Zwischenprodukte $5_{,1}$ bis $5_{,6}$ erhalten. Beim Absaugen war die Oberfläche von $5_{,6}$ ganz leicht schleimig.

Von den Produkten wurden nach der Vorschrift I 3,75proz. Lösungen hergestellt und die Viskositäten bestimmt. In der Fig. 3 ist die Viskosität der Lösungen in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Na_2O_2 graphisch dargestellt.

Die Messungen wurden bei 70° C durchgeführt.

Bei der Betrachtung des Diagramms zeigt sich, daß bereits nach 3 Stunden, besser aber wohl nach 4 Stunden das Viskositätsgebiet guter Gallertbildung erreicht wurde. Im folgenden

Versuch 6 wurde daher die Temperatur auf 40° C erhöht, dafür die Dauer der Einwirkung auf 2 Stunden herabgesetzt. Das Zwischenprodukt wurde, Versuch 6a, nur mit destilliertem Wasser ausgewaschen, Versuch 6b mit HCl gegen Lackmus neutralisiert. Der eine Teil des Versuches 6b wurde 60 Minuten bei 120° C (Endprodukt $6b_{,1}$), der andere Teil 120 Minuten bei 120° C weitergetrocknet (Endprodukt $6b_{,2}$). Die entstandenen Produkte sahen rein weiß aus. Im

Versuch 7 wurde bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Wassermenge auf 350 ccm herabgesetzt, die Konzentration der Na_2O_2-Lösung also erhöht. Das Zwischenprodukt wurde nach dem Neutralisieren und Trocknen in 3 Teilen weiter verarbeitet: Es wurden a) 60 Minuten,

b) 90 Minuten, c) 120 Minuten bei 120° C weitergetrocknet.

Versuch 8. Die Versuchsdauer sollte weiter verkürzt werden. Die Temperatur wurde daher, unter Zusatz von 5,0 g NaCl auf 375 ccm Wasser, auf 45° C erhöht. Nach 1 Stunde war die Oberfläche beim Absaugen auf der Nutsche schleimig.

Um das Verquellen der Stärke zu verhindern, wurde im nun folgenden

Versuch 9 der Zusatz des NaCl auf 10,0 g erhöht und die Temperatur auf 43° C erniedrigt. Nach 1 Stunde ließ sich die so behandelte Stärke gerade noch absaugen. Das Zwischenprodukt wurde durch 60 Minuten langes Weitertrocknen bei 120° C in das Endprodukt übergeführt.

Versuch 10. Bei gleichem NaCl-Zusatz und sonst gleichen Bedingungen wurde die Na_2O_2-Konzentration durch Herabsetzen der Wassermenge auf 350 ccm erhöht. Das Produkt ließ sich schwer absaugen, da die Stärke zum Teil schon verquollen war.

Versuch 11. 250 g Stärke wurden unter kräftigem Rühren in 300 ccm Wasser von 42° C eingetragen. Im Wasser waren 3,0 g Na_2O_2 sowie 25,0 g NaCl gelöst. Nach 1 Stunde war beim Absaugen die Oberfläche des Rückstandes leicht schleimig. Weiterbehandlung wie unter Versuch 9 angegeben.

Versuch 12. Die Wassermenge wurde daher wieder auf 375 ccm erhöht, die Versuchsbedingungen und Weiterverarbeitung blieben die gleichen wie unter 11. Das Endprodukt war schwach gelblich gefärbt.

Versuch 13. Bei gleicher Wassermenge wie unter 12 wurde die Temperatur auf 41° C gesenkt, dementsprechend konnte der NaCl-Zusatz auf 7,5 g herabgesetzt werden.

Versuch 14. 250 g Stärke wurden in 350 ccm 43° C warmem Wasser, in dem 3,0 g Na_2O_2 und 7,5 g NaCl gelöst waren, während 1 Stunde gerührt. Das entstandene Produkt war beim Absaugen leicht schleimig, ließ sich aber in der üblichen Weise weiter verarbeiten.

Versuch 15. Der NaCl-Zusatz wurde gegenüber 14 auf 12,5 g erhöht, die Temperatur auf 42° C erniedrigt. Die erhaltenen Zwischen- und Endprodukte gaben gleiche, gute Gallertwerte und hatten ein rein weißes Aussehen.

Versuch 16. Bei gleicher Temperatur (42° C) wurden 250 g Stärke in 375 ccm Wasser, in dem 3,0 g Na_2O_2 gelöst waren, ohne Zusatz von NaCl 1 Stunde lang mechanisch gerührt. Nach dem Absaugen und Aufnehmen des Rückstandes in destilliertem Wasser wurde mit HCl gegen Lackmus neutralisiert und wie oben beschrieben, weiter 3mal mit destilliertem Wasser durch 10 Minuten langes Rühren bei Zimmertemperatur ausgewaschen. Die so behandelte Stärke wurde ca. 20 Stunden bei 50—52° C getrocknet. Das durch 60 Minuten langes Weitertrocknen bei 120° C hergestellte Endprodukt zeigte in seiner Gallertfestigkeit gegenüber dem sehr guten Zwischenprodukt keinen Unterschied mehr.

Die Tabelle VI gibt einen Überblick über die Versuchsreihe 1 bis 16.

Tabelle VI.

Versuch Nr.	Es wurden jeweils 250 g Kartoffelstärke der Einwirkung von 3,0 g Na_2O_2 ausgesetzt					
	Wasser ccm	NaCl g	Temperatur °C	Dauer Stdn.	Nachbehandlung	Bemerkung
1	375	—	20	6	H_2O-Wäsche	
2	375	—	20	6	0,75 ccm HCl	
3	375	—	50	1		verkleistert
4	375	—	35	6	0,75 ccm HCl	gelb
5	375	—	35	6	1,0 ccm HCl	gelblich
5a	375	—	40	2	H_2O-Wäsche	
6b,1					neutr. 60 Min. 120°	weiß
6b,2					neutr. 120 Min. 120°	weiß
7a	350	—	40	2	neutr. 60 Min.	
7b					neutr. 90 Min.	
7c					neutr. 120 Min.	
8	375	5,0	45	1		verschl.
9	375	10,0	43	1	neutralisiert	l. verquollen
10	350	10,0	43	1	neutralisiert	l. verquollen
11	300	25,0	42	1	neutralisiert	l. verquollen
12	375	25,0	42	1	neutralisiert	gelblich
13	375	7,5	41	1	neutralisiert	weiß
14	350	7,5	43	1	neutralisiert	l. verquollen
15	350	12,5	42	1	neutralisiert	gut
16	375	—	42	1	neutralisiert	gut

Versuch 16 gab eine rein weiße, sehr feine Stärke mit einem Wassergehalt von 11,9 Proz. für das Zwischenprodukt und 6,1 Proz. für das Endprodukt. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff im Na_2O_2 beträgt 20,8 Proz., das sind 0,616 g bei 3,0 g Na_2O_2 in 375 ccm Wasser.

In der folgenden Tabelle VII sind die Ergebnisse der Gallertfestigkeitsbestimmungen für die Versuchsreihe 1 bis 16 wiedergegeben.

Tabelle VII.

Versuch Nr.	Produkt	Zeigerausschlag bei Belastung von 10 g	25 g	50 g	$E_D \cdot 10$
1	Zw	7	34	—	
1	E	7	17	34	2,80
2	Zw	9	35	—	
2	E	7	17	35	2.75
3	Zw	—	—	—	—
3	E	—	—	—	—
4	Zw	7	19	38	2,52
4	E	5	14	29	3,34
5	Zw	8	20	40	2,39
5	E	5	14	29	3,34
6a	Zw	6	19	40	2,44
6a	E	5	16	32	2,98
6b	Zw	5	18	38	2,65
$6b_{,1}$	E	5	15	30	3,19
$6b_{,2}$	E	5	15	30	3,19
7	Zw	6	15	32	3,08
7a	E	4	14	28	3,40
7b	E	5	14	29	3 34
7c	E	5	14	28	3,40
8	Zw	—	—	—	—
8	E	—	—	—	—
9	Zw	7	20	40	2,39
9	E	5	13	29	3,47
10	Zw	7	15	29	3,25
10	E	5	13	28	3,63
11	Zw	5	16	32	2,98
11	E	5	14	29	3,34
12	Zw	6	16	31	3,02
12	E	5	14	28	3,44
13	Zw	8	21	—	2,08
13	E	7	21	43	2,23
14	Zw	5	16	32	2,98
14	E	5	15	30	3,19
15	Zw	5	13	28	3,63
15	E	5	13	28	3,63
16	Zw	5	13	28	3,63
16	E	5	13	28	3,63

Das im Versuch 16 erhaltene Produkt ist dem Aussehen sowie der Gallertfestigkeit nach als das Beste anzusprechen. Daher wurden nach diesem Verfahren auch die anderen nicht gallertbildenden Stärken, Maranta und Sago, behandelt und die Gallertfestigkeit der Produkte, nach Herstellungsvorschrift I, II und III bestimmt (Tabelle VIII).

Die Viskositäten der nach Vorschrift I, II und III hergestellten Kartoffel-, Maranta- und Sagostärkelösungen wurden ebenfalls gemessen und die sich daraus ergebenden Werte in der Tabelle IX zusammengestellt.

Die Versuche ergaben also, daß die nicht gallertbildenden Kartoffel-, Maranta- und Sagostärken nach Behandlung mit Na_2O_2 als Oxydationsmittel Gallerten zu bilden vermögen, die denen der natürlich-gallertbildenden Stärken überlegen sind. Es erhob sich nun die Frage, ob auch andere Oxydationsmittel mit demselben Erfolg angewandt werden können. Die nächsten Versuche wurden daher mit NaOCl unternommen.

b) Natriumhypochlorit.

Die Vorversuche lehrten, daß, analog den unter a) beschriebenen Versuchen mit NaOCl als Oxydationsmittel, selbst bei längerer Einwirkungsdauer, die nicht gallertbildenden Stärken wenig Neigung zur Gallertbildung annahmen; dagegen genügte schon ein geringer Zusatz von NaOH — also eine Verschiebung des p_H-Wertes über 7 hinaus —, um zu gallertbildenden Stärken zu gelangen. Die größte Empfindlichkeit zeigte dabei Sagostärke, die Versuche wurden daher zunächst mit dieser durchgeführt.

Versuch 1. 250 g Sagostärke wurden in 400 ccm Wasser, das 10 ccm einer 6,2proz. NaOCl-Lösung (61,77 g aktives Chlor pro L.) sowie 0,8 g NaOH enthielt, eingetragen und 1 Stunde bei 40° C mechanisch gerührt. 4maliges Auswaschen, Trocknen und Neutralisieren geschah in der üblichen Weise. Der Viskositätswert der 3,75 proz. Lösung lag noch zu hoch, im

Versuch 2 wurden die zugesetzten Mengen NaOCl auf 12 ccm erhöht, dagegen blieb der Alkalizusatz der gleiche.

Versuch 3 wurde bei erhöhtem Alkalizusatz (1,2 g NaOH) und 10 ccm NaOCl durchgeführt, ergab aber das gleiche Resultat wie 1. Daher wurde der

Versuch 4 mit 14 ccm NaOCl und 1,2 g NaOH angesetzt. Das Ergebnis war besser, die Viskositäts- und Gallertwerte näherten sich denen, die durch Behandlung mit Na_2O_2 erhalten wurden.

Versuch 5. 250 g Sagostärke wurden 1 Stunde bei 40° C in 400 ccm Wasser, in dem 16 ccm NaOCl sowie 1,2 g NaOH gelöst waren, gerührt. Die 3,75proz. Lösung des Trockenproduktes ergab einen recht guten Viskositäts-

Tabelle VIII.

Stärkeart	Herstellungsvorschrift für die Gallerte: I Gequollen, Skalengrade bei Belastungen von P = 10 g	25 g	50 g	II Erhitzt, Skalengrade bei Belastungen von P = 10 g	25 g	50 g	III Mech. behandelt, Skalengrade bei Belastungen von P = 10 g	25 g	50 g	E_D-Werte · 10 für Vorschrift I	II	III
Kartoffel	5	13	28	5	14	24	12	28	—	3,63	3,53	1,65
Maranta	6	15	30	7	17	34	9	24	44	3,19	2,79	2,08
Sago	5	14	28	8	16	32	8	16	30	3,53	2,79	2,85

Tabelle IX.

Stärkeart	Messung Nr.	Herstellungsvorschrift für die Gallerte: I Gequollen, Viskositäten in cp bei 70°	15°	II Erhitzt, Viskositäten in cp bei 70°	15°	III Mechanisch behandelt, Viskositäten in cp bei 70°	15°
Kartoffel . .	11	16,6	139,4	24,9	525,0	8,3	111,2
Maranta . .	7	6,9	52,3	7,0	95,5	4,5	106,3
Sago	8	2,7	8,1	2,6	11,4	2,4	16,9

wert wie auch die aus 7,5proz. Lösung hergestellte Gallerte ein befriedigendes Ergebnis zeitigte. Beide Ergebnisse wurden im folgenden

Versuch 6 dadurch verbessert, daß der NaOH Zusatz auf 1,6 g erhöht und der des NaOCl auf 14 ccm wieder herabgesetzt wurden.

Die Tabelle X gibt einen Überblick über die Versuchsreihe 1 bis 7.

Tabelle X.

Versuch Nr.	Es wurden jeweils 250 g Stärke bei 40° C in 400 ccm Wasser 1 Std. gerührt unter Zusatz von ccm NaOCl	g NaOH ·	Viskosität in cp
1	10,0	0,80	9,7
2	12,0	0,80	8,1
3	10,0	1,20	9,5
4	14,0	1,20	7 9
5	16,0	1,20	7,5
6	14,0	1,60	7,7
7	14,0	0,70	19,8

Kartoffel- sowie Marantastärke waren nach der Behandlung gemäß Versuch 6 hart und körnig geworden. Das Optimum der Gallertfestigkeit war für beide Stärken nach

Versuch 7 ein Alkaligehalt von 0,7 g NaOH auf 400 ccm Wasser von 40° C und 14,0 ccm NaOCl für 250 g Stärke.

Die Ergebnisse der Gallertbestimmungen für die Versuchsreihe 1 bis 6 sind in der Tabelle XI wiedergeben.

Tabelle XI.

Versuch Nr.	Vorschrift I Skalengrade bei Belastung von P = 10 g	25 g	50 g	E_D · 10
1	14	32	—	1,42
2	8	18	35	2,63
3	12	27	—	1,68
4	7	18	34	2,71
5	7	17	32	2,79
6	7	16	30	2,90

In der Tabelle XII sind die Gallertfestigkeitswerte der nach den Vorschriften 6 (Sago) und 7 (Kartoffel, Maranta) behandelten Stärkearten zusammengestellt.

Tabelle XII.

Stärkeart	Vorschrift I Skalengrade bei Belastung von P = 10 g	25 g	50 g	E_D · 10
Kartoffel	7	16	31	2,87
Maranta	8	17	33	2,75
Sago . .	7	16	30	2,90

Die Viskositäten der nach Vorschrift I hergestellten 3,75proz. Lösungen von behandelten Kartoffel-, Maranta- und Sagostärken wurden gemessen und die sich daraus ergebenden Werte in Tabelle XIII dargestellt.

Tabelle XIII.

Viskosität in cp von Kartoffellösung	Marantalösung	Sagostärkelösg.
19,8	7,6	2,6

Bevor die erhaltenen Gallertwerte und ihr Zusammenhang mit den Viskositätszahlen diskutiert werden, sollen zunächst die weiteren Versuche, und zwar die Einwirkung von Säure auf wässerige Stärkesuspensionen beschrieben werden.

2. Die Einwirkung von Salzsäure auf unverkleisterte Stärke.

Die Arbeitsweise bestand grundsätzlich darin, daß Stärken unterhalb der Quellungstemperatur mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden. Unter den Reaktionsbedingungen waren Temperatur, Einwirkungsdauer, Menge und Konzentration der Salzsäure variabel. An Hand von Vorversuchen wurde festgestellt, daß für alle zu behandelnden Stärkearten einheitlich bei den nachfolgenden Versuchsbedingungen die besten Resultate im Hinblick auf das Gallertbildungsvermögen erhalten wurden:

250 g lufttrockene Stärke wurde 30 Minuten mit 400 ccm n/2 HCl bei einer Temperatur von 40° C unter stetem Rühren behandelt. Danach wurde die Flüssigkeit auf eine Nutsche abgesaugt und der Rückstand wiederholt mit jeweils 800 ccm destilliertem Wasser aufgeschlämmt und abgenutscht, bis auf den Filterkuchen getropfte Methylorangelösung sich nicht mehr rot färbte. Alsdann wurde bei 50—55° C während etwa 20 Stunden getrocknet und danach gesiebt.

Der Gehalt an Trockensubstanz der so gewonnenen Stärkeprodukte wurde in üblicher Weise ermittelt.

Zur Bestimmung der Gallertfestigkeit wurden, wie beschrieben, 7,5proz. und für die Viskositätsbestimmungen 3,75proz. Lösungen nach den wiederholt erörterten Vorschriften I, II und III hergestellt. Die nach 4 Stunden bei 15° C gemessenen Gallertfestigkeiten sind in der Tabelle XIV wiedergegeben.

Die zu diesen Gallertwerten gehörigen Viskositäten sind in der Tabelle XV enthalten.

Tabelle XIV.

Stärkeart	Herstellungsvorschrift für die Gallerte: I Gequollen			II Erhitzt			III Mech. behandelt			E_D-Werte · 10 für Vorschrift		
	Skalengrade bei Belastungen von P =											
	10 g	25 g	50 g	10 g	25 g	50 g	10 g	25 g	50 g	I	II	III
Kartoffel	6	14	29	7	15	31	12	31	—	3,28	3,00	1,57
Maranta	8	28	—	13	30	—	17	—	—	2,04	1,55	—
Sago	8	21	41	8	16	32	15	45	—	2,33	2,83	1,16

Tabelle XV.

Stärkeart	Herstellungsvorschrift für die Lösung: I Gequollen		II Erhitzt		III Mechanisch behandelt	
	Viskositätswerte in cp bei					
	70°	15°	70°	15°	70°	15°
Kartoffel	44,8	149,4	61,4	397,5	11,3	48,1
Maranta	20,8	49,8	19,9	74,7	6,3	74,7
Sago	5,2	26,6	3,8	28,2	3,4	18,3

Die Tabellen VIII, XII und XIV zeigen, daß die nicht gallertbildenden Kartoffel-, Maranta- und Sagostärken durch Behandlung ihrer wässerigen Suspensionen mit Oxydationsmitteln oder Säure gallertbildend werden.

Wie die E_D-Werte zeigen, ist die Festigkeit der erhaltenen Gallerten größer und von der Art der Bereitung weniger abhängig als dies bei den natürlichen Gallertbildnern der Fall ist. So ist es für die Gallertfestigkeit der mit Na_2O_2 behandelten Kartoffelstärke ohne Bedeutung, ob diese nur kurz gequollen oder 5 Minuten erhitzt wurde. Besonders interessant ist, daß selbst mechanische Behandlung, die bei den natürlichen Gallertbildnern bis zur Zerstörung der Gallertstruktur führt, bei den behandelten, ursprünglich nicht gallertbildenden Stärken nur geringe Verminderung der Gallertfestigkeit bewirkt.

In Übereinstimmung mit diesen Resultaten stehen die viskosimetrischen Befunde. Die Anfangsviskosität beträgt nur noch einen Bruchteil der für unbehandelte Stärke gemessenen Werte (44,8 bzw. 20,8 gegenüber 255,0 bzw. 120,0 cp.). Damit liegen die Viskositätswerte bezüglich ihrer

absoluten Höhe im Bereich der im unbehandelten Zustand gallertbildenden Stärken.

Auch die Endviskositäten, die besonders bei unbehandelter Kartoffelstärke extrem hohe Werte angenommen hatten, werden durch die hydrolytische bzw. oxydative Behandlung stark herabgesetzt und liegen innerhalb der für Mais-, Reis- und Weizenstärke beobachteten Viskositätsgrenzen.

Durch die Behandlung der nicht gallertbildenden Stärken mit Oxydationsmitteln oder Säuren hat demnach nicht nur bezüglich des Gallertbildungsvermögens, sondern auch viskosimetrisch eine weitgehende Angleichung an diejenigen Stärken stattgefunden, die in natürlichem Zustand formelastische Gallerten zu bilden vermögen. Diese Angleichung erstreckt sich auch auf das quellungsanalytische Verhalten.

Während unbehandelte Kartoffelstärke bereits in kurz gequollenem Zustand (Vorschrift I) ihr Quellungsmaximum erreicht, ist dies bei behandelter Kartoffelstärke erst nach dem Erhitzen (Vorschrift II) der Fall, wie dies die Viskositätszunahme von II gegenüber I zeigt. Wie zu erwarten war, geht auch bei den behandelten Stärken unter dem mechanischen Einfluß sowohl die Anfangs- als auch die Endviskosität zurück, wenn auch bei weitem nicht in dem bei der natürlichen Kartoffel- und Marantastärke beobachteten Maße. Der Grund hierfür liegt darin, daß ein ausgesprochenes Quellungsmaximum, das, wie bereits gezeigt wurde (12), die hohe Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beeinflussung bedingt, überhaupt nicht zustande kommt.

Die Veränderungen der Quellungsbedingungen durch die hydrolysierende bzw. oxydative Behandlung unveränderter Stärken können zweifacher Natur sein:

Erstens ist es denkbar, daß durch die chemische Behandlung die Außenhülle des Stärkekornes, und zwar ausschließlich diese angegriffen und ihre Permeabilität gesteigert wird. Dies würde bereits einen wesentlichen Einfluß auf den Quellungsverlauf ausüben. Denn das in Quellung befindliche Stärkekorn stellt ein osmotisches System dar, in dem die Außenhaut des Kornes als semipermeable Wand fungiert. Wie Heß und Rabinowitsch (23) an einer mikrokinematographischen Verfolgung des Quellungsvorganges von Kartoffelstärke besonders deutlich gezeigt haben, übt die molekulardisperse Inhaltssubstanz einen starken osmotischen Druck aus (Brown'sche Bewegung), demzufolge das Quellungswasser in das Korninnere eintritt und die geschlossene Hüllsubstanz in dem Bestreben eines osmotischen Ausgleichs immer stärker ausweitet, bis die Hülle schließlich platzt und die osmotisch wirksame Inhaltssubstanz in das umgebende Wasser übertritt.

Eine Erhöhung der Wandpermeabilität, wie dies als Folge der chemischen Behandlung erwartet werden kann, würde einen rascheren Ausgleich des osmotischen Systems insofern herbeiführen, als schon bei Beginn der Quellung die molekulardisperse Inhaltssubstanz die Möglichkeit hätte, die stärker durchlässige Wand zu durchdringen. Eine Aufblähung der geschlossenen Kornhülle würde bei weitem nicht in dem Maße auftreten, und ein wesentlich geringer gequollenes, dispersoidchemisch kompakteres System wäre die Folge.

Neben diesen Vorgängen wäre als zweite Möglichkeit eine chemische Desaggregation, die sich auch auf das Korninnere erstreckt, denkbar. In diesem Falle würde nicht nur der Quellungsverlauf als solcher beeinflußt, sondern auch die Hydratationstendenz der gequollenen Teilchen wäre infolge der Desaggregierung beeinträchtigt.

Die Frage, ob diese über die Beeinflussung des Quellungsvorganges hinausgehende Desaggregierung ebenfalls die Gallertbildung im positiven Sinne beeinflußt, sollte durch die im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche geklärt werden.

III. Die hydrolytische Desaggregierung verkleisterter Stärke.

In den voranstehenden Ausführungen wurde die Herbeiführung des Gallertbildungsvermögens bei Kartoffelstärke als Folge einer oxydativen oder hydrolytischen Behandlung des unverkleisterten Kornes auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt:

1. Beschränkung der Reaktion auf die Außenhaut des Stärkekornes mit dem Resultat einer Erhöhung der Wandpermeabilität des osmotischen Systems.

2. Desaggregierung der gesamten Kornsubstanz.

Spielt der letztgenannte Vorgang bei der Herbeiführung der Gallertbildung eine wesentliche Rolle, so muß es möglich sein, durch Ausschaltung des möglichen Vorganges unter 1 und unter Beibehaltung ausschließlich der unter 2 genannten Desaggregierung ebenfalls zu gallertbildenden Stärken zu gelangen. Eine Ausschaltung des Vorganges 1 ist dadurch zu erreichen, daß die unbehandelte Stärke zunächst in üblicher Weise verkleistert wird. Auf diese Weise wird ein nicht gallertbildendes System mit dem für einen Kartoffelstärkekleister üblichen Quellungs- und Hydratationszustand erhalten. Dieser normal ge-

quollene Kleister ist nun ein geeignetes Objekt, um den Vorgang der Desaggregierung allein, ohne Überlagerung rein quellungsanalytischer Phänomene, zu studieren.

Die Durchführung der Versuche geschah folgendermaßen:

37,5 g Kartoffelstärke (Trockensubstanz) wurden im Wasserbade unter stetem Rühren verkleistert. Danach erfolgte bei 60° C Zusatz von Schwefelsäure, und zwar in solchen Konzentrationen, daß bei Berücksichtigung des zur Verkleisterung dienenden Wassers 440 ccm einer 2-, 1,5-, 1- und 0,5proz. H_2SO_4-Lösung entstanden. Unter fortgesetztem Rühren betrug die Dauer der Einwirkung zwischen 10 und 90 Minuten. Durch Neutralisation mit 60 ccm KOH der entsprechenden Konzentrationen wurde die Behandlung abgebrochen.

Da durch Neutralisation der H_2SO_4 mit KOH wechselnde Mengen von K_2SO_4 entstehen würden, die, wie weiter unten beschrieben werden soll, die Viskosität der Lösungen beeinflussen, mußte bei der Neutralisation der 1,5-, 1- und 0,5proz. Lösungen ein Zusatz von K_2SO_4 erfolgen, der mit dem jeweils durch Neutralisation entstandenen K_2SO_4 die gleiche Menge ergab, wie sie bei 2proz. H_2SO_4-Lösung allein durch Neutralisation entstand.

Die Lösungen wurden noch einmal aufgekocht, ein Teil zur Bestimmung der Gallertfestigkeiten in die Gallertgefäße gegeben und nach 4stündigem Stehen bei 15° C gemessen, im anderen Teil anschließend die Viskosität in dem auf 70° C vorgewärmten Viskosimeter bestimmt.

Vorversuche ergaben, daß durch Zusatz von K_2SO_4 in der beschriebenen Konzentration eine Viskositätserniedrigung bewirkt wird, die sich bei hohem Viskositätswert stärker auswirkt als bei niedrigem. Da aber nur das Verhältnis von Viskosität zu Gallertfestigkeit diskutiert werden soll, kann die bei gleichen Viskositäten gleichbleibende Viskositätserniedrigung durch K_2SO_4 vernachlässigt werden.

Auf die Gallertwerte hat der Zusatz von K_2SO_4 in dieser Konzentration (3,62 Proz.) keinen Einfluß.

Eine Übersicht über die Versuche zur Bestimmung der hydrolytischen Desaggregation gibt die Tabelle XVI. Die erhaltenen Viskositäts- (Fig. 4) sowie Elastizitätswerte (Fig. 5) in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Säure bei verschiedenen untersuchten Konzentrationen sind graphisch dargestellt.

Tabelle XVI.

Konz. der H_2SO_4	Einw.-Dauer in Min.	Viskosität in cp	$E_D \cdot 10$-Werte
2,0 Proz.	10	4641	1,87
	20	819	2,33
	30	202	2,96
	60	66,3	2,14
1,5 Proz.	10	5113	1,87
	20	902	2,46
	30	332	2,62
	45	186	2,94
	60	64,6	2,10
1,0 Proz.	10	8026	1,87
	20	1740	2,29
	30	847	2,41
	60	285	2,71
	90	64,6	2,12
0,5 Proz.	30	3015	1,95
	60	585	2,39
	90	273	2,71
unbehandelte Kartoffelstärke		25170	—

Die cp/t-Kurven zeigen die starke Abnahme der Viskosität bei fortschreitender Einwirkungsdauer und zunehmender Säurekonzentration. Diese Abnahme ist stetig.

Im Gegensatz dazu zeigen die E_D/t-Kurven ausgesprochene Maxima: Während der unbehandelte Kleister, wie zu erwarten war, noch keine Gallertfestigkeit zeigt, wird bei der Einwirkung von 2proz. Schwefelsäure bereits nach 20 Minuten befriedigende Gallertfestigkeit erreicht, die nach einer Einwirkungszeit von etwa 30 Minuten ihr Maximum erreicht. Weitere Einwirkung der Säure verringert wiederum die Elastizitätswerte. Der absoluten Höhe nach können die Elastizitätswerte, die im Maximum $E_D = 0{,}27$ g/mm² betragen, als gut bezeichnet werden.

Die Einwirkung von 1,5proz. Schwefelsäure führt ebenfalls über ein Elastizitätsmaximum, das jedoch erst nach einer Einwirkungszeit erreicht wird, die zwischen 30 und 60 Minuten liegt. Noch später wird das Maximum bei 1proz. Schwefelsäure, und zwar erst nach 60 Minuten, erreicht, während bei der Einwirkung von 0,5proz. Säure innerhalb von 90 Minuten überhaupt nur der aufsteigende Ast des Kurvenstückes erfaßt werden konnte. Jedoch dürfte der absoluten Höhe des E_D-Wertes nach das Maximum um diese Zeit ungefähr erreicht worden sein.

Aus diesen Versuchen ist jedenfalls klar ersichtlich, daß bei allen angewandten Säurekonzentrationen ausgesprochene Maxima der Gallertfestigkeit erzielt werden, deren Lage sich mit abnehmender Konzentration der Säure im

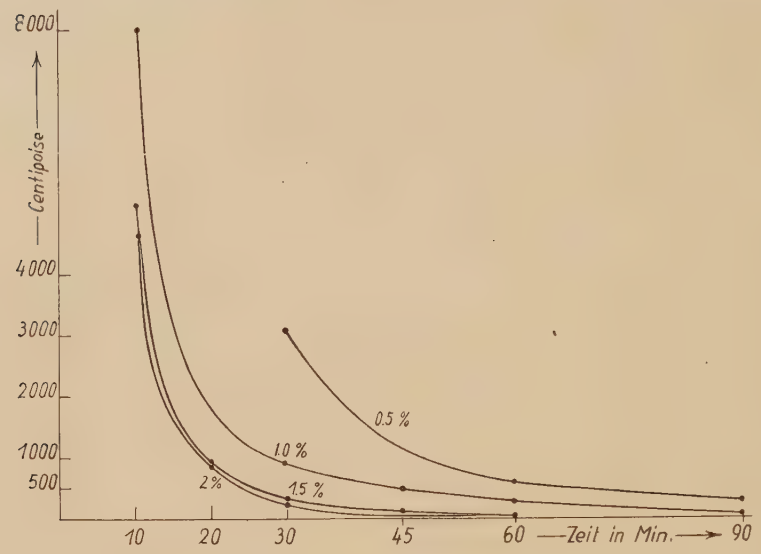


Fig. 4

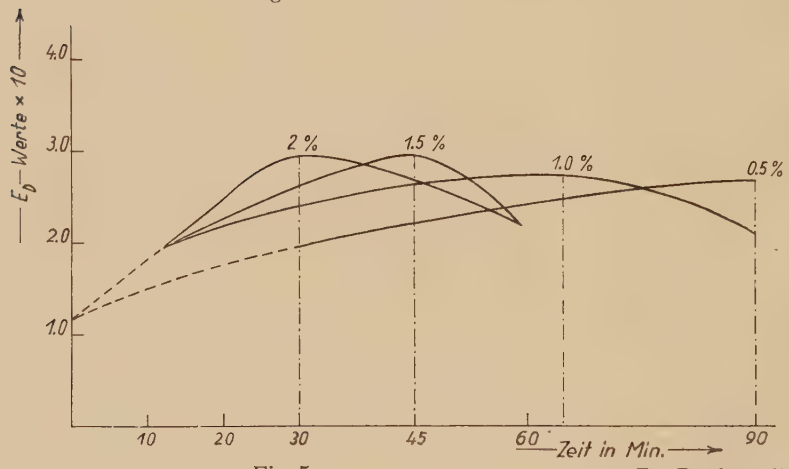


Fig. 5

Sinne einer längeren Einwirkungszeit verschieben. Die absolute Höhe dieser Maxima ist von der Säurekonzentration sowie der Einwirkungszeit praktisch unabhängig und nur wenig verschieden von den durch Behandlung unverkleisterter Stärken erreichbaren Festigkeitswerten.

In der nachfolgenden Tabelle XVII sind die maximalen Gallertfestigkeiten mit den dazugehörigen Viskositätswerten wiedergegeben. Man

Tabelle XVII.

Konz. der H_2SO_4	Einw.-Dauer in Min.	Viskosität in cp	$E_D \cdot 10$-Werte
2,0%	30	202	2,96
1,5%	45	186	2,94
1,0%	60	285	2,71
0,5%	90	273	2,71

ersieht daraus, daß das Maximum der Gallertfestigkeit mit einem Optimum der Viskosität übereinstimmt, das bei etwa 200 cp für 7,5proz. Lösungen bei 70° C liegt.

Damit ist die Frage nach der Bedeutung rein quellungsanalytischer Vorgänge neben desaggregierenden Vorgängen dahingehend entschieden, daß letztere allein in der Lage sind, nicht gallertbildende Stärken in Gallertbildner überzuführen. Und zwar gibt es ein Desaggregationsoptimum, das einem bestimmten viskosimetrischen Wert entspricht, ganz gleich, ob dieser Wert durch kurze Behandlung mit einer konzentrierteren oder durch längeres Erhitzen mit einer entsprechend verdünnteren Säure erreicht worden ist. Daß bei dieser Desaggregation die rein quellungsanalytischen Vorgänge zurücktreten, geht auch daraus hervor, daß die Zeitdauer des Erhitzens, bei der zweifellos der Quellungszustand der Stärke verändert wird, unabhängig ist von dem erreichbaren Elastizitätsmaximum.

D. Gallertbildungsvermögen und Amylopektineigenschaften der Stärke.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde die Möglichkeit bestehender Zusammenhänge zwischen dem Gallertbildungsvermögen und dem Amylopektincharakter der betreffenden Stärkeart zum Ausdruck gebracht. Es wurde darauf hingewiesen, daß das Amylopektin der gallertbildenden Stärken zum Weizentypus und dasjenige der nicht gallertbildenden Stärken zum Kartoffeltypus gehört. Soweit die untersuchten 6 Stärkearten eine Verallgemeinerung zulassen, wurde diese Arbeitshypothese vollauf bestätigt. In der Tabelle XVIII sind die Zusammenhänge wiedergegeben.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das suspensoide, wenig gequollene und deshalb trübe Amylopektin des Weizentyps zu gallertbildenden und das hochhydratisierte, schleimige und durchsichtige Amylopektin des Kartoffeltyps zu nicht gallertbildenden Stärken führt.

Tabelle XVIII.

Stärkeart	Gallert-bildungs-vermögen	Charakter des Amylopektins	Typ
Mais . .	positiv	ganz trüb, weiß	W
Reis . .	positiv	ganz trüb, weiß	W
Weizen .	positiv	ganz trüb, weiß nicht schleimig, schwer löslich	W
Kartoffel	negativ	durchsichtig, stark schleimig	K
Maranta	negativ	durchsichtig, stark schleimig	K
Sago . .	negativ	durchscheinend, etwas schleimig, mit suspendierten Teilchen	K

Bei dieser Feststellung drängt sich die Frage auf, ob das Amylopektin allein oder wenigstens vorwiegend für dieses differenzierte Verhalten der nativen Stärken verantwortlich ist, oder ob den Amylosen eine entscheidende Rolle bei der Gallertbildung zukommt.

Betrachtet man das Zustandekommen einer formelastischen Gallerte als eine Vernetzung der Bauelemente, wie dies für Gelatinegallerten wiederholt ausführlich dargelegt wurde (24), so kann man in bezug auf die Stärkegallerten diese Bauelemente entweder in den Bereich mikroskopischer oder amikroskopischer Diskontinuitäten einordnen. Im ersten Fall wären diese Bauelemente relativ grobdispers und müßten von den Hüllsubstanzen des gequollenen Kornes, als dessen grobdisperser Anteil, dargestellt werden. Im zweiten Fall wäre der feindisperse Anteil des gequollenen Kornes Strukturelement der Gallerte. Wenn auch die vorzügliche Gallertbildung der Gelatine, die keinerlei disperse Anteile von mikroskopischer Sichtbarkeit aufweist, zeigt, daß die unter der mikroskopischen Sichtbarkeit liegenden Teilchen eines kolloiddispersen Systems sehr wohl als Strukturelemente formelastischer Gallerten dienen können, so scheint bei der Stärke doch vorwiegend der grobdisperse Anteil Träger der Gallertbildung zu sein. Dies zeigt insbesondere die Abhängigkeit der Gallertfestigkeit von der mechanischen Behandlung der Stärkelösung, die sich zweifellos auf den grobdispersen Anteil der Stärke-Wasser-Quellung erstreckt und auf die sich im Solzustand befindlichen Amylosen wenig Einfluß ausübt. Diese Abhängigkeit veranschaulicht die Tabelle XIX.

Daraus geht hervor, daß durch die mechanische Behandlung bei allen untersuchten Stärken eine wesentliche Abnahme der Gallertfestigkeit

Tabelle XIX.

Stärkeart	Gallertfestigkeit vor mech. Behandlung in g/mm²	Gallertfestigkeit nach mech. Behandlung in g/mm²	Abnahme der Gallertfestigkeit in Proz.
Mais . .	0,227	0,128	43,6
Reis . .	0,153	0,0	∞
Weizen .	0,187	0,0	∞
Mit Säure behandelt			
Kartoffel	0,328	0 157	52,1
Maranta	0,204	0,0	∞
Sago . .	0,233	0,116	50,0
Mit Oxydationsmitteln behandelt			
Kartoffel	0,363	0,165	54,5
Maranta	0,319	0,208	34,8
Sago . .	0,353	0,285	19,3

stattfindet, die bis zum Verlust der gallertbildenden Eigenschaften führt.

Diese Abnahme muß zweifellos auf eine Veränderung des grobdispersen Anteiles des Stärkekornes zurückgeführt werden, der somit als Träger der gallertbildenden Eigenschaften auftritt.

Damit ist die Annahme, daß ursächliche Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des Amylopektins und dem Gallertbildungsvermögen bestehen, gerechtfertigt; denn das Amylopektin wird vorwiegend von dem grobdispersen Bestandteil des Stärkekornes gebildet, der — in Gelform anfallend — sich grundsätzlich von der solartigen Amylosenfraktion unterscheidet.

E. Zusammenfassung.

1. Es wird die Frage der Gallertbildung aufgeworfen, wobei nur solche Systeme als gallertbildend angesehen werden, die neben der Elastizität des Volumens auch Elastizität der Form aufweisen.

2. Es werden Zusammenhänge zwischen den gallertbildenden Eigenschaften und dem quellungsanalytischen Verhalten, das sich hauptsächlich auf den Amylopektinanteil der Stärke erstreckt, vermutet und diese Zusammenhänge zur Grundlage der Arbeitshypothese gemacht.

3. Die Vorgeschichten der zu untersuchenden Stärke/Wasser-Systeme werden diskutiert. Zur Untersuchung gelangen:

a) Stärke in Wasser gequollen.
b) Stärke mit Wasser nach dem Verquellen 5 Minuten erhitzt.
c) Gequollene Stärke bei hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten mechanisch behandelt.

4. Es wird eine Übersicht über die Erfassung des Elastizitätsmoduls in bezug auf Stärkegallerten gegeben. Es wird dahingehend entschieden, die Gallertfestigkeit auf Grund des Elastizitätsmoduls der Eindringung (E') mit Hilfe des Goebel'schen Elastometers zu bestimmen und daraus den Elastizitätsmodul der Dehnung (E_D) zu berechnen.

5. 6 verschiedene Stärkearten, und zwar Vertreter der Wurzel-, Samen- und Stammstärken, werden auf ihre gallertbildenden Eigenschaften untersucht. Dabei erwiesen sich die Samenstärken als gallertbildend, während die Wurzel- und Stammstärken keine gallertbildenden Eigenschaften zeigten.

6. Die höchste Gallertfestigkeit ergab mit Wasser 5 Minuten erhitzte (85° C) Weizenstärke mit $E_D = 0{,}258$ g/mm² für eine 7,5proz. Lösung bei 15° C nach 4stündiger Erstarrungszeit.

7. Viskositätsmessungen zeigten, daß gallertbildende Stärken niedrig- und nicht gallertbildende Stärken hochviskos sind. Zusammenhänge zwischen dem Maß der Gallertfestigkeit und der Viskosität wurden nicht beobachtet.

8. Dagegen konnten aus den Viskositätsmessungen Zusammenhänge zwischen dem Quellungszustand und der Gallertfestigkeit gefunden werden: Die Ausbildung einer formelastischen Gallerte ist an einen optimalen Hydratationszustand der Stärke gebunden.

9. Dieser optimale Hydratationszustand kann bei nicht gallertbildenden Stärken durch Behandlung ihrer wässerigen Suspensionen mit Säuren oder Oxydationsmitteln geschaffen werden. Dadurch werden diese Stärken gallertbildend.

10. Die höchste Gallertfestigkeit ergab hierbei mit Natriumsuperoxyd behandelte Sagostärke mit $E_D = 0{,}353$ g/mm² unter den Bedingungen gemäß Punkt 6 der Zusammenfassung.

11. Zur Herbeiführung gallertbildender Eigenschaften ist es nicht unbedingt notwendig, den Quellungsvorgang als solchen zu beeinflussen. Auch normal gequollene, nicht gallertbildende Systeme werden beispielsweise durch Behandlung mit verdünnter Säure gallertbildend, wobei die Einwirkung der Säure als Desaggregation der gequollenen Stärketeilchen aufgefaßt werden kann.

12. Als Bauelement einer formelastischen Stärkegallerte wird der Amylopektinanteil, als der grobdisperse Bestandteil des Stärkekornes, angesehen.

F. Literatur.

1. L. Maquenne (und E. Roux), C. R. Acad. Sci. **139**, 213 (1904); **140**, 1303 (1905); Liebigs Ann. Chem. **8**, 179 (1906).
2. M. Samec, M. Minaeff und N. Rouzin, Kolloid-Beih. **19**, 203 (1924).
3. M. Samec und H. Haerdtl, Kolloid-Beih. **12**, 281 (1920); C. R. Acad. Sci. **172**, 1079 (1921); Kolloid-Beih. **13**, 272 (1923)
4. T. C. Taylor und H. A. Iddles, Ind. Engng. Chem. **18**, 713 (1926); T. C. Taylor und R. P. Walton, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3431 (1929); T. C. Taylor und P. J. Schoch, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4248 (1933).
5. M. Samec und F. von Hoefft, Kolloid-Beih. **5**, 141 (1913); M. Samec, Biochem. Z. **195**, 72 (1928).
6. J. Northrop und J. M. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **38**, 472 (1916).
7. M. Samec und R. Klemen, Kolloid-Beih. **33**, 254 (1931).
8. M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **47**, 385 (1938).
9. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 318 (1913); **25**, 44 (1920).
10. W. Seck, F. Dittmar und H. Blume, Kolloid-Z. **63**, 347; **64**, 86 (1933).
11. F. H. Thurber, Ind.Engng. Chem. **25**, 565 (1933).
12. W. Seck und G. Fischer, Kolloid-Z. **90**, 51 (1940).
13. H. Freundlich und E. Schalek, Z. physik. Chem. **108**, 153 (1924).
14. E. Goebel, Kolloid-Z. **62**, 54 (1933); Collegium **1932**, 830.
15. S. E. Sheppard und S. S. Sweet, Ind. Engng. Chem. **15**, 576 (1923).
16. H. Hertz, Ges. Werke, Bd. I (1895), 156 und 183.
17. F. Auerbach, Ann. Physik **45**, 274 (1892).
18. K. Maurer, Ann. Physik **28**, 628 (1866).
19. S. E. Sheppard, S. S. Sweet und Auber J. Benedikt, Amer. chem. Soc. **44**, 1863 (1922).
20. C. Barus, Amer. J. Sci. (4) **6**, 285 (1898); Science **8**, 681 (1898).
21. E. Komm und U. Martin, Vorratspflege und Lebensmittelforschung **2**, 635 (1939).
22. E. Wiegel, Kolloid-Z. **62**, 310 (1932).
23. K. Heß und Rabinowitsch, Kolloid-Z. **64**, 257 (1933).
24. O. Gerngross, Angew. Chem. **38**, 85 (1936); R. H. Bogue, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1314, 1344 (1922). J. Franklin Inst. **1922**, 825.

Aus der Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft der Technischen Hochschule München (Dir.: Prof. Dr. H. Niklas).

Oxydationslösungen von Humussäuren und verwandten Stoffen.

Von H. Niklas und C. Genninger) (München).*

(Eingegangen am 16. September 1940)

Bekanntlich lassen die sich überall in der Natur verbreiteten braun-schwarzen Humusstoffe durch Methoden, wie sie die organische Chemie zur Verfügung stellt, nicht identifizieren. Man versteht unter Humus nach der Definition von Sven Odén (1) „jene gelbbraun bis dunkel schwarzbraun gefärbten Substanzen unbekannter Konstitution, welche durch Zersetzung der organischen Substanz entweder in der Natur durch Einfluß der Atmosphärilien oder im Laboratorium durch chemische Einwirkung (vornehmlich von Säuren oder Laugen) gebildet werden. Sie zeigen eine ausgesprochene Affinität zum Wasser und sind wenigstens deutlich quellbar, wenn sie auch nicht im Wasser löslich oder dispergierbar sind. Dieses aufgenommene Wasser wird nur unter stark vermindertem Druck wieder abgegeben."

Die Bildung dieser Stoffe in der Natur dürfte in erster Linie auf die zersetzende Tätigkeit von Mikroorganismen auf die im Boden allgegenwärtige organische Substanz, die ihrerseits wieder von abgestorbenen Pflanzenresten usw. herrührt, beruhen, obwohl eine parallele, aber ungleich langsamer verlaufende chemische Bildung ebenfalls stattfindet.

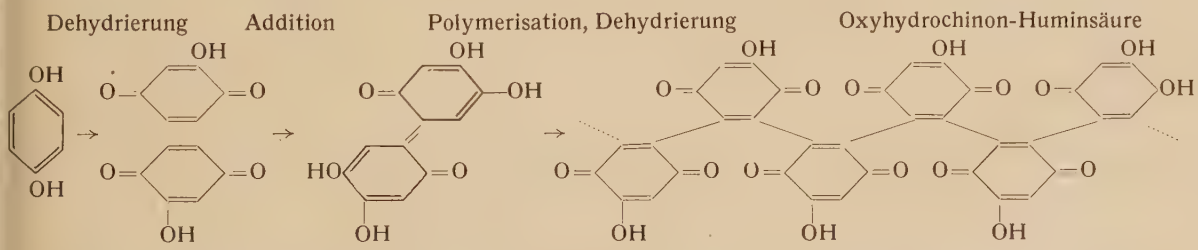
Die Humusstoffe sind inhomogene Gebilde, welche nach Ansicht Sven Odéns (2) durch ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Lauge in folgende Fraktionen zerlegt werden können:

1. Humuskohle, ein Bestandteil älteren Ursprungs, ist weder löslich noch dispergierbar in Wasser und Alkohol, Lauge löst ebenfalls nicht, zeigt aber Quellungserscheinungen.

2. Humussäuren. Diese sind in Wasser unlöslich, wohl aber in Lauge löslich. Nach ihrer Löslichkeit in Alkohol unterscheidet man: a) eigentliche Huminsäure, in Alkohol unlöslich, b) Hymatomelansäure, in Alkohol löslich.

3. Fulvosäuren sind sowohl in Lauge als auch in Alkohol löslich und geben mit Wasser echte, leicht diffundierbare Lösungen.

Zur Frage der chemischen Bildung der künstlichen Huminsäuren, wie sie Eller (3) dargestellt hat, sei die Anschauung H. Erdtmann's (4) angeführt, der zunächst die Polymerisation von Phenolen zu Diphenolen und endlich zu Polyphenolen untersucht und die Huminsäuren als chinoide Oxydationsprodukte der letzteren betrachtet, ähnlich dem folgenden Reaktionsschema:



Über die anderen Anschauungen der Bildung von Huminsäuren und der ihnen verwandten Braunkohlen kann an dieser Stelle nur auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden.

Zum Zwecke der Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe wurde schon mehrfach versucht, diese Substanzen durch Oxydation abzubauen. Dabei wurde beabsichtigt, durch entsprechenden Abbau Spaltstücke des Huminsäuremoleküls zu erhalten, oder es handelte sich darum, eine rasche und zuverlässige Bestimmungsmethode der Huminsäure auf oxydativem Wege zu finden.

An Stelle eines oxydativen Abbaues wäre es natürlich auch möglich gewesen, dieses Ziel durch Reduktion oder Hydrolyse zu erreichen. Der oxydative Abbau versprach jedoch wegen anfänglicher Erfolge bessere und schnell zu erreichende Ergebnisse, so daß zahlreiche Autoren sich vornehmlich mit dieser Art des Abbaues beschäftigten.

Der oxydative Abbau kann im sauren, alkalischen und neutralen Medium erfolgen und richtet sich nach der Art des angewandten Oxydationsmittels.

Wird die Oxydation in vorsichtiger und schonender Weise durchgeführt, so entstehen nach Berichten von K. Berlin (5) Oxydationsprodukte, die sich hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung (Mittel 60,15 Proz. C und 3,76 Proz. H)

*) Berichterstatter.

kaum vom Ausgangsmaterial unterscheiden, obgleich die veränderten Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Substanzen zu einer anderen Deutung führen. Der Verfasser nimmt an, daß man zwar dem Ausgangsmaterial und den erhaltenen Endprodukten die gleiche Struktur zuschreiben kann, daß es sich aber um verschiedene Assoziationsgrade handelt, da beide Stoffe verschiedene Löslichkeit und verschiedenes Äquivalentgewicht besitzen.

Mit dieser Deutung lassen sich zwar die veränderten Löslichkeiten erklären, aber nicht das verschiedene Äquivalentgewicht, denn da die durchgeführte Oxydation Oxydationsmittel verbraucht hat, muß sich auch der Oxydationsgrad des vorhandenen Produktes verändern. Der numerische Wert des Äquivalentgewichtes hängt nämlich nur vom Verhältnis der sauren Gruppen zum Molekulargewicht und nicht von der absoluten Anzahl der sauren Komponenten zur absoluten Größe des Molekulargewichts ab. Es ist daher verständlich, daß eine Verkleinerung des Äquivalentgewichts des erhaltenen Stoffes nicht in einer Verminderung des Assoziationsgrades gesucht werden darf.

Zu einer anderen Deutung kommt W. Fuchs (6), der ebenfalls durch vorsichtige, saure Oxydation von Huminsäuren Produkte erhält, die sich lediglich durch ihre erhöhte Löslichkeit gegenüber dem Ausgangsmaterial auszeichnen. Überraschender Weise lösen sich diese Oxydationsprodukte in organischen Lösungmitteln wie: Alkohol, Azeton, Pyridin usw. Nach W. Fuchs besteht die Veränderung des Materials durch die Oxydation in einer Dehydrierung bei gleichbleibender Struktur des Moleküls, und er bezeichnet demnach das erhaltene Produkt als „Dehydrohuminsäure[1])".

In gleicher Richtung bewegen sich unsere Erfahrungen; zu bemerken ist jedoch, daß es sich hierbei um Oxydationen handelt, die mit weit stärkeren Mitteln durchgeführt wurden. — Bei den an Huminsäuren vorgenommenen Oxydationsversuchen wurde in der Hauptsache Salpetersäure verwendet. Behandelt man Huminsäure mit schwacher Salpetersäure in der Kälte, dann erhält man Produkte, die sich vom Ausgangsmaterial lediglich durch eine erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterscheiden. Schellenberg (7), Tropsch (8) und Eller (9) bezeichneten diese Säuren als „Nitrosäuren" und ähnlich. Nach Arbeiten von Fuchs (10) und auch nach eigenen Untersuchungen kann es sich bei der Behandlung der Huminsäure mit verdünnter Salpetersäure nie um Bildung von Nitroverbindungen handeln. Wie Fuchs (10) ebenfalls annimmt, wird bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Huminsäure in einer Zwischenreaktion die Salpetersäure zur salpetrigen Säure reduziert, welche dann auf die in primärer Nebenreaktion entstehenden Oxydationsprodukte nitrosierend einwirkt. Der Stickstoff der sog. „Nitrohuminsäure" liegt demnach nicht als Nitrogruppe vor, sondern als Nitroso-Gruppe. Zum Beweis, daß es sich hier tatsächlich um keine Nitrogruppen handeln kann, sei angeführt, daß es auf keine Weise gelingt, die Reduktion dieser Nitrogruppen herbeizuführen. Ebensowenig wie dies den früheren Bearbeitern der Nitrohuminsäure glückte, konnte sie auch mit den in eigenen Versuchen hergestellten Präparaten herbeigeführt werden. Andere Arbeiten in dieser Richtung wurden von Fuchs (11) gemacht. Dieser beschäftigte sich noch weiter mit diesen Verbindungen und stellte durch Methylierung, Elementaranalyse, Molekulargewichts- und Atomgewichtsbestimmungen fest, daß die Nitrohuminsäure in Wirklichkeit eine Isonitrosoketontrioxy-tetrakarbonsäure sein soll.

Verwendet man bei der Oxydation von Huminsäure, die durch Extraktion aus Rosenthalkohlen gewonnen wurde, stärkere Salpetersäure, so erhält man nach Berichten von Tropsch (12) und Schellenberg Produkte vom Typus eines Trinitro-dioxy-benzols von unbekannter Konstitution. Fuchs (11) und Stengel untersuchten näher die Endprodukte, die aus Huminsäure des Kasseler Brauns durch Behandlung mit Salpetersäure (im Verhältnis 1:1 verdünnt) bei 90° während $1^1/_2$ Stunden gewonnen wurden. Es entstehen dabei bis zu 70 Proz. wasserlösliche und bis zu 50 Proz. ätherlösliche Substanzen. Aus diesen Produkten isolierten sie drei Fraktionen als Silbersalz, Nitrophenol und Kalziumsalz. Auf diese Weise gelang es auch, aus nitriertem Kasseler Braun verschiedene, näher bekannte Produkte zu erhalten. Hierzu gehören: Die Trimesinsäure, Pyromellithsäure, Mellophansäure, Mellithsäure und vornehmlich Benzolpentakarbonsäure.

Im alkalischen Medium ist die Oxydation ebenfalls durchführbar. So oxydierten Fischer (13) und Schrader Huminsäuren aus Zucker und Braunkohlenbrikett mit Luft und Alkali

[1]) Unabhängig von den eigenen Versuchen sind von O. Toursel im Agrikulturchemischen Institut der Technischen Hochschule München Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd an hochpolymeren Naturstoffen pflanzlichen Ursprungs durchgeführt worden, über die demnächst berichtet werden dürfte.

unter Druck und erhielten bei dieser Art der Behandlung Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Pyromellithsäure, Mellithsäure, Isophtal- und Terephtalsäure.

Bei der Alkalischmelze von Huminsäuren erhalten Tropsch (14) und Schellenberg Kohlensäure, Methan und neben huminsäureähnlichen Produkten in geringer Ausbeute Oxalsäure, Essigsäure, Isophtalsäure, m-Oxybenzoesäure und 1-, 3-, 5-Oxy-Isophtalsäure. Gleiche Ergebnisse ergaben sich bei der Druckerhitzung mit Alkali. Burian (15) erhitzte Kasseler Braun mit Kalk und erhielt dabei Pyrrol, das er durch Fichtenspanreaktion nachwies.

Nach Schmidt (16) und Atterer erhält man etwa 7—11 Proz. Maleinsäure, wenn man Huminsäure mit Chlordioxyd in Gegenwart von etwas Vanadium-Chloridlösung und gefälltem Kalziumkarbonat oxydiert. Einige Autoren beschäftigten sich mit der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die organische Bodensubstanz und Huminsäuren. Nach Berichten von W. Francis (17) und H. V. Wheeler soll es ihnen gelungen sein, durch vorsichtige Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Luft bei 150° die in Alkalien unlöslichen Huminsäuresubstanzen löslich zu machen. Nach Marcusson (18) erhält man durch Oxydation von A.H.M.[2]) mit Wasserstoffsuperoxyd in Anwesenheit von Ferrosulfat eine braun-schwarze, nach „Karamel" riechende, feste, hygroskopische Masse. Er reinigte diese Substanz — die „Karamelsäure" — mit Alkohol und stellte über ein Bleisalz eine Säure dar, welche braun-schwarz und unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und absolutem Alkohol ist, sich dagegen im warmen Wasser und 70proz. Sprit glatt löst. In der wässerigen Lösung ruft verdünnte Salzsäure eine Fällung hervor; das aus essigsaurer Lösung ausgefällte Bleisalz enthält 34,5 Proz. Blei. Nach seinen Angaben erhält man diese Säure auch in gleicher Weise mit Huminsäure, die aus Traubenzucker dargestellt wurde. Diesen Angaben nach Marcusson tritt Fuchs (19) entgegen, der feststellte, daß nach diesem Verfahren wohl eine dunkle Rohsäure entsteht, doch weist das daraus gefällte Bleisalz einen schwankenden Gehalt an Blei auf. Die nach den Angaben Marcussons hergestellte Säure aus Traubenzucker kann nicht die gleichen Eigenschaften besitzen wie die aus Acidum huminicum, denn der Gehalt an Blei der aus ihr gewonnenen Salze ist bedeutend niedriger.

[2]) A. H. M. = Acidum huminicum Merck.

Fuchs wies dann ferner nach, daß man durch Ausziehen von Acidum huminicum mit heißem Wasser und Digerieren des Rückstandes mit Alkohol, sowie nachherigem Lösen in 50proz. Alkohol ein Produkt erhält, das der „Karamelsäure" Marcussons weitgehend (wenigstens äußerlich) gleichzustellen ist. Das Bleisalz, das aus diesem Produkt gewonnen wurde, enthielt ebenfalls etwa 38,5 Proz. Blei. Aus diesen Gründen vermutet Fuchs, daß „Karamelsäure" und Ausgangsmaterial identisch seien.

Diese Arbeiten von Marcusson und Fuchs bedurften einer näheren Klärung. Im Zusammenhang damit tauchte die Frage auf, ob es nicht möglich wäre, die Huminsäuren einem oxydativen Abbau mit Wasserstoffsuperoxyd zu unterziehen, bei dem es gelänge, einzelne Stufen dieser Oxydation zu fassen. Um zu einem solchen Ziel zu gelangen, wurde in Anlehnung an die Versuche Marcussons ein oxydativer Abbau von Acidum huminicum mit Wasserstoffsuperoxyd in Verbindung mit Ferrosulfat durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die meisten Eisensalze, insbesondere Ferrosulfat, hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd unter exothermer Wärmeentwicklung und heftiger Reaktion zum Zerfall bringen. Wasserstoffsuperoxyd zerfällt dann unter Freigabe von 23450 Cal.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2\, O_2 + 23450 \text{ Cal.}$$

Wenn man eine Suspension von gereinigter Huminsäure, der man etwas Ferrosulfat hinzugesetzt hat, der Einwirkung von 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd unterwirft, so zeigt sich, daß ein Teil der anwesenden Huminsäure vollständig zu Kohlensäure usw. abgebaut wird. Ein anderer Teil bleibt — wenn ein Überschuß an Humussubstanz verwendet wurde — als feste Partikelchen ungelöst und unverändert zurück.

Nachdem nun eigene Versuche gezeigt hatten, daß ein stufenweiser Abbau von Huminsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat nach den Arbeiten von Marcusson in Übereinstimmung mit Fuchs zu keinem Ergebnis führte, wurde versucht, unter Beibehaltung des Wasserstoffsuperoxyds als Oxydationsmittel, aber unter veränderten Versuchsbedingungen, einen derartigen Abbau herbeizuführen. Es wurden zahlreiche Versuche mit anderen Oxydationsmitteln wie Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, diese in saurer oder alkalischer Lösung, dann mit Kaliumchlorat und Kaliumnitrat usw. gemacht. Die Ergebnisse, die mit diesen Oxydationsmitteln erzielt wurden, waren schon wegen der Anwesenheit der großen Menge an Kationen in den Oxydationsendprodukten

wenig befriedigend, andernteils war der Oxydationsverlauf ergebnislos, so daß zum Gebrauch des Wasserstoffsuperoxyds als Oxydationsmittel wieder zurückgegriffen wurde. Dieses Oxydationsmittel eignet sich deshalb so gut, da nach einer erfolgten Oxydation von diesem Reagens nur Wasser zurückbleibt. In zahlreichen Versuchen wurde nun die Huminsäure dem Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds in bisher bekannter Weise unterworfen; z. B. wurde das Verhalten der Huminsäure gegen dieses Oxydationsmittel in saurer oder alkalischer Lösung in Gegenwart organischer Lösungsmittel und Substanzen überprüft, ferner versucht, durch Zugabe von Metallen als Oxyde, Hydroxyde oder als Salze verschiedener Säuren in systematischer Weise nach dem periodischen System die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Huminsäure katalytisch zu beeinflussen und dadurch zu verbessern.

Es gelang schließlich, im $Fe(OH)_3$ in bestimmter Form und bestimmter Menge einen Katalysator zu finden, dessen Wirkung gänzlich verschieden von der des Ferrosulfates ist. Bei Anwendung dieses Katalysators in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd tritt eine heftige Reaktion ein und man erhält Produkte, welche aus einem Gas, einer Lösung und einem festen Körper bestehen.

Der oben skizzierte stufenweise Abbau von Huminsäuren mit Hilfe von $Fe(OH)_3$ in bestimmter Form als Katalysator wurde an Huminsäurepräparaten aus Acidum huminicum, Kasseler Braun und einem Moorboden sowie mit ungereinigter pulverisierter Industriebraunkohle und einer künstlichen Huminsäure (aus Zucker) durchgeführt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden auf ihr chemisches Verhalten geprüft und unter ihnen die Lösungen zu ihrer Charakterisierung bestimmten physikalisch-chemischen Messungen unterzogen.

Die zur Untersuchung gelangten Huminsäurepräparate natürlicher Herkunft wurden nach einer allgemeinen Vorschrift von Souci (20) durch Extraktion mit 1proz. Natronlauge mit nachheriger Fällung durch Salzsäure und anschließender Reinigung durch Dialyse hergestellt, während die Herstellung der künstlichen Huminsäuren nach einer Vorschrift von Eller (3) erfolgte.

Wie schon an anderer Stelle beschrieben wurde, wurden bei der Oxydation der verschiedenen Huminsäuretypen drei Reaktionsprodukte erhalten.

Die Lösungen sind dunkelbraun oder heller gefärbt, je nachdem mit welcher Konzentration des Oxydationsmittels gearbeitet wurde. Sie sind von gelber Farbe und ähneln darin den Fulvosäuren, wenn Huminsäuren mit stärker konzentriertem Wasserstoffperoxyd behandelt wurden.

Der gasförmige Anteil besteht teilweise aus Sauerstoff, der durch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in reichlichem Maße entsteht. Daneben erhält man durch Einwirkung des Oxydationsmittels auf die Karboxylgruppen Kohlensäure und Wasser, letzteres entweicht infolge der starken Erwärmung des Reaktionsgemisches als Wasserdampf.

Es ist aber noch ein stark sauer riechender Anteil des Gases festzustellen, welcher sich entweder durch Einleiten in eine eisgekühlte Vorlage kondensieren läßt oder in Natronlauge aufgefangen werden kann. Dieser Anteil — kondensiert — ist ein gelbes, stechend riechendes Öl, welches sehr leicht flüchtig ist. Die festen Rückstände wurden im Vakuum destilliert (bei etwa 9 mm Druck) und lieferten in allen Fällen neben Kohle ein hellgelbes Öl in geringer Menge, welches von 96 bis 250° überging. Dieses Öl erstarrt bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck zu einer wachsartigen Substanz (löslich in Chloroform und Benzol).

Das gemeinsame Merkmal dieser Oxydationslösungen, die aus den drei Humustypen gewonnen wurden, ist neben ihrer äußerst stark sauren Eigenschaft — die p_H-Werte schwanken zwischen 1,3 und 1,5 — ihr Verhalten gegen konzentriertes Ammoniak. In all den drei Fällen beobachtet man beim Zusatz von Ammoniak zu den Oxydationslösungen ein Umschlagen des Farbtons von gelb oder braun in dunkelrot-braun. Die Oxydationslösungen von Acidum huminicum lassen durch ihre eigene dunkle Färbung diesen Farbwechsel schlecht erkennen. Am besten ist er bei den Oxydationslösungen aus der Bodenhumussäure festzustellen, so daß man von einer Indikatorwirkung sprechen kann, da man beim Arbeiten mit nicht allzu verdünnten Lösungen den hellgelben Farbton durch Zusatz von Salzsäure wieder zurückerhält. Ein neuerlicher Zusatz von Ammoniak jedoch gibt keine dunkelrote Färbung.

Um die Beziehung festzustellen, die zwischen diesem Farbwechsel und dem p_H besteht, wurde zu den Oxydationslösungen der Boden-Huminsäure vorsichtig 20proz. Ammoniak zugefügt mit Hilfe des Lange Kolorimeters die maximale Farbtiefe festgestellt und die dazugehörigen p_H-Werte bestimmt.

Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds bei gleichbleibendem Volumen des Oxydationsmittels in Proz.	tiefster Farbton bei p_H
17,5	6,44
15	7,81
12,5	7,79
10	7,90

Wie man erkennt, liegen die p_H-Werte des tiefsten Farbtones, abgesehen von Lösung 2, etwa bei p_H 7,80. Die Ursache für den Farbtonwechsel muß im Vorhandensein eines Grundkörpers bei allen Oxydationslösungen der drei Huminsäuren zu suchen sein, welcher entweder schon ursprünglich vorhanden war oder erst durch die Oxydation entstand.

Im Anschluß daran sei einiges über die aus Huminsäuren darstellbaren Salze und der aus den Oxydationslösungen gewonnenen „Salze" erwähnt.

Von den aus einfachen Huminsäureextrakten herstellbaren Alkalisalzen sind die des Lithiums, Natriums und Kaliums am besten untersucht worden. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist ihre leichte Löslichkeit, sowohl in heißem wie in kaltem Wasser. Zu ihrer Darstellung versetzt man frisch gefällte, getrocknete Huminsäuren, oder auch wässerige Huminsäuresole mit Alkalihydroxyd, wobei man jedoch beachten muß, daß neben Bildung dieser Alkalisalze auch meistens eine Peptisierung der Huminsäure eintritt. Unter besonderen Umständen können — wie Odén (21) schon schilderte — saure Salze gebildet werden, von denen die primären Humate durch ihre kolloiden Eigenschaften besonders auffallen. Zur Herstellung dieser Alkalihumate kann man das Verfahren von Fuchs (22) und Horn benützen, das darauf beruht, daß man die Huminsäurepräparate mit einer alkoholischen Lösung von Alkaliazetat schüttelt.

An dieser Stelle sei auf die Kontroverse hingewiesen, welche lange Zeit zwischen den Bearbeitern des Huminsäureproblems bestand. Es war umstritten, ob man den Huminsäuren und ihren Salzen ausgesprochen saure oder kolloide Eigenschaften zusprechen soll. In einer Veröffentlichung von H. Niklas (23) wurden zwei Anschauungen gegenübergestellt, wobei er nach Überprüfung der beiderseitigen Ergebnisse zum Schluß kommt, daß die Frage, ob Säurenatur oder Kolloid, nicht restlos beantwortet werden kann; aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte beides der Fall sein, d. h. den Humusstoffen sind sowohl ausgesprochen saure als auch kolloide Eigenschaften zuzuschreiben.

Neben anderen stellten nämlich Baumann (24) und Gully die Behauptung auf, daß den Huminsäuren keinerlei Säureeigenschaften zukommen. Nach ihrer Auffassung besitzen Huminsäuren nur kolloiden Charakter, während gerade die Berichte von Tacke (25) und Süchting diesen Stoffen nur saure Eigenschaften zuschreiben.

In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten Sven Odéns besonders aufschlußreich, da er nachwies, daß

1. Lösungen von Alkalihumaten im Ultramikroskop keine sichtbaren Teilchen erkennen lassen,
2. daß sie durch Membranen diffundieren und
3. auch durch Ultrafiltration nicht zurückgehalten werden;
4. die Salze in Gelatinegallerte zu diffundieren vermögen.

Man kann daraus den Rückschluß ziehen, daß wässerige Lösungen der Salze und besonders der Alkalihumate echte molekulardisperse Lösungen sind.

Andere Salze wurden ebenfalls dargestellt, wie aus einigen Berichten zu entnehmen ist. Es gelang, Erdalkali, Silber, Ferro-Ferri, Blei, Kupri und Nickelhumate herzustellen. Diese Salze sind in Wasser entweder schwer oder überhaupt nicht löslich und entstehen ganz allgemein durch Zugabe der entsprechenden Mineralsalze zu schwach alkalischen oder neutralen Huminsäurelösungen als braune bis schwarze Niederschläge. Bei Anwendung stärker alkalischer Lösungen werden wahrscheinlich die Niederschläge durch die entstehenden Metallhydroxyde verunreinigt. Die Untersuchungen von Fuchs (19) bewiesen, daß es nicht möglich ist, nach den Angaben Marcussons (18) eine Säure und ihr Bleisalz durch Oxydation von Acidum huminicum mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat herzustellen. Eigene Versuche bestätigen diese Ergebnisse.

Überraschenderweise gelang es, mit den eigenen Oxydationslösungen durch verschiedene Metallsalze salzartige Verbindungen herzustellen. Die Färbung dieser Salze aus den Oxydationslösungen der Huminsäuren schwanken zwischen dunkelbraun oder ocker und sind entsprechend der Oxydationslösung gefärbt. Sie sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich jedoch in verdünnten Mineralsäuren, wie Salzsäure, auf. Beim Bleisalz fällt auf Zugabe von Salzsäure Bleichlorid aus.

Merkwürdigerweise erhält man ebenfalls Salze mit den Oxydationslösungen einer aus Zucker

hergestellten künstlichen Huminsäure, sowie mit einer Oxydationslösung, die aus einer Industriebraunkohle gewonnen wurde.

In der Auseinandersetzung zwischen Marcusson (18) — welcher aus oxydiertem Acidum huminicum auch ein Bleisalz gewann — und Fuchs (19) stellt letzterer fest, daß dieses „Bleisalz" wohl nicht als festes, wohl definierbares Salz mit konstantem Bleigehalt aufzufassen sei, da nach seinen Untersuchungen diese Salze einen wechselnden Bleigehalt aufweisen.

Richtiger dürfte wohl die Auffassung sein, diese Salzfällungen als Koagulate zu bezeichnen, welche in Gegenwart von größerer Kationkonzentration umfangreich Metallsalze durch Adsorption an sich binden. Dadurch ist der schwankende Metallgehalt der Metallsalzfällungen erklärbar. Dies setzt natürlich wieder die tatsächliche Bildung von Metallsalzen voraus, wie sie ja bei der Bildung des Bariumsalzes aus Huminsäureextraktion auch wirklich angenommen wird. Man erklärt sich die Bildung des Bariumsalzes durch Absättigung der wiederholt nachgewiesenen Hydroxyl- und Karboxylgruppen.

Im Falle der Oxydation der Huminsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd wird wahrscheinlich eine vermehrte Bildung von Karboxyl- als auch Hydroxylgruppen erfolgen. Tatsächlich entstehen auch bei der Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf Huminsäuren stark saure Lösungen. Die sauren Gruppen des entstandenen Reaktionsproduktes geben dann Anlaß zur Bildung von Salzen der vorher beschriebenen Art. Wie bereits erwähnt, geben die Oxydationslösungen der Huminsäure aus Acidum huminicum je nach ihrer eigenen Färbung dunkelbraune bis hellockerfarbige Niederschläge von Barium, Blei, Zirkon, Thorium und Cersalzen.

Bei der Huminsäure aus Kasseler Braun konnten ebenfalls Salze des Bariums, Bleis, Cers, Lanthans und des Thoriums dargestellt werden. Die Thoriumfällungen waren mengenmäßig gering. Die Farbe dieser Salze richtete sich nach der angewandten Oxydationslösung.

Aus den Oxydationslösungen der Huminsäure aus Moorboden entstanden Salzfällungen mit Barium, Blei, Zirkon, Thorium, Lanthan und Cer. Die Lösungen, welche mit 30- und 17,5proz. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurden, gaben bei Zugabe von Fällungsmitteln zunächst einen Niederschlag, welcher sich im Überschuß löste.

Die Oxydationslösungen der künstlichen Huminsäure aus Zucker und der Industriebraunkohle gaben Fällungen mit Blei, Barium, Thorium und Zirkonsalzlösungen.

Es ließen sich dagegen keine Fällungen mit Cer und Lanthan in der Oxydationslösung des Zuckers herstellen. Auf Einzelheiten über die Darstellung sei auf die Originalarbeit verwiesen[3]).

Anschließend wurde versucht, mit physikalisch-chemischen Methoden, wie durch Bestimmung der relativen Viskosität, Oberflächenspannung, Refraktion und Kolorimetrie nachzuprüfen, welche Beziehungen zwischen den durch verschiedene Oxydationsmengen entstandenen Lösungen bestehen. Diesen Messungen dürfte wohl deshalb eine besondere Wichtigkeit zukommen, da ein Aufarbeiten der Lösungen mit chemischen Mitteln weniger den Einfluß der stattgefundenen Oxydation erkennen läßt.

Aus den erhaltenen Kurvenbildern konnte entnommen werden, daß eine Oxydation von 5 g Huminsäure, gleich welcher Art, mit 60proz. H_2O_2 (60 ccm bei A. H. M. und 120 ccm bei den anderen Huminsäuren) eine Besonderheit darstellt, da bei der Nachprüfung und dem Vergleich der Kurvenpunkte dieser Oxydationslösungen sich ergab, daß diese in einem nahen Gebiet zusammenfallen. Ein Zusammenhang zwischen den Kurven der Absorption der Oxydationslösungen besteht bei Anwendung höherer Oxydationsmengen nicht. Bei geringer Konzentration des Oxydationsmittels ähneln sich die Kurven in ihrem Verhalten, denn ihr Verlauf läßt auf gleichmäßige Absorption schließen. Diese Kurven verlaufen ähnlich denjenigen, welche W. Frömel (26) bei seinen Untersuchungen im sichtbaren Licht fand. Die Präparate, die er verwandte, waren Huminsäurepräparate aus Kasseler Braun, Acidum huminicum oder Nettolin, welche entweder durch Extraktion mit 1proz. Natronlauge oder 1proz. Natriumfluoridlösungen gewonnen wurden. Die Messungen wurden mit denselben Extraktionsmedien gemacht. Eine Besonderheit der Kurven, welche sich aus den mit Ammoniak versetzten Oxydationslösungen aus Bodenhumus herstellen lassen, liegt insofern vor, da sie einen viel steileren Verlauf gegenüber den normalen Kurven der ammoniakfreien Oxydationslösungen besitzen.

Zu dem soeben erwähnten Farbumschlag sei noch folgendes angeführt. Im allgemeinen wurde durch Alkalizusatz zu gewöhnlichen Huminsäurelösungen eine Farbvertiefung beobachtet, die — zeitlich gesehen — Veränderungen unter-

[3]) Dissertation: Über den stufenweisen Abbau von Huminsäuren mittels Wasserstoffsuperoxyd und Katalysatoren. C. Genninger, Technische Hochschule (München 1939).

worfen ist. Hier nahm man nach der einen Auffassung [Souci (27)] an, daß durch Alkalizusatz zu den einfachen Huminsäureextraktionen ein kontinuierlicher Wechsel vom kolloiden in den molekular-dispersen Zustand erfolgte, der sich eben durch diese Farbvertiefung kennzeichnet. Durch die Oxydation von Huminsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd tritt im Verhalten der entstandenen Lösungen gegenüber Ammoniak die gleiche Erscheinung auf, so daß sich die Frage erhebt, ob durch die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd der Körper vielleicht gebildet wurde oder aber, ob er im ursprünglichen Molekül — durch die eigene dunkle Farbe überdeckt — schon vorhanden war.

Wie an anderer Stelle schon erwähnt, wurde der dunkelrote Farbton der mit Ammoniak versetzten Oxydationslösung nach Zusatz von Säure mit Ammoniak nicht wieder hergestellt. Auch wenn von Anfang an Mineralsäure zugeführt wird, kann die farbvertiefende Wirkung des Ammoniaks nicht beobachtet werden; es tritt vielmehr ein Niederschlag von Ferrihydroxyd auf. Filtriert man nun vom Niederschlag ab, so kann man jedoch bemerken, daß das Filtrat gegen Säure sich aufklärt, gegen Ammoniak dagegen leicht rotstichig wird.

In diesem Zusammenhang sei vielleicht noch die Simon'sche (28) Auffassung erwähnt, der annimmt, daß die farbvertiefende Wirkung bei Alkalizusatz zu Huminsäureextrakten sich durch das Vorhandensein zweier leicht ineinander umlagernden desmotropen Formen erklären läßt. Die neutrale oder annähernd neutrale Form der Huminsäure soll dem Zustand einer Pseudosäure entsprechen, während durch Alkalizusatz eine intramolekulare Umbildung dieser Säure in die Aciform erfolgt. Bei diesen Umwandlungen können leicht bathochrome Gruppen gebildet werden, durch deren Anwesenheit die farbvertiefende Wirkung des Alkalis zu erklären ist. Diese Deutung muß man auch dem Verhalten der gelben bis braunen Oxydationslösungen aus Huminsäure gegenüber Ammoniak zuschreiben. In diesem Falle dürfte es sich — besonders dann, wenn es sich um die stärker oxydierten hellgelben Lösungen handelt — ganz klar um molekulardisperse Lösungen handeln, bei denen ein fortschreitender Übergang einer kolloiden in die molekular-disperse Form nicht gegeben ist.

Nach Patenten von Brat (29) soll sich eine gelbe Lösung aus Huminsäure gewinnen lassen, die auch Schneider (30) und Schellenberg durch Erhitzen von Torf mit Kalkmilch auf 180° erhalten haben. Diese Säure ist wasserlöslich. Die Autoren nennen diese Säure Humalsäure und sehen in ihr ein Zwischenprodukt bei der Bildung von Humussäure aus Zellulose. Die Ähnlichkeit zwischen dieser, auf anderem Wege erhaltenen Säure, und den in dieser Arbeit beschriebenen hellgelben Oxydationslösungen fällt auf, ohne daß natürlich ein direkter Zusammenhang zwischen ihnen bestehen muß, da die eine Säure in alkalischem, die andere Lösung in neutralem, annähernd saurem Medium entstand.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart eines geeigneten Überträgers auf Huminsäuren entstehen Substanzen, welche sich in ihren Eigenschaften usw. nicht viel von ihrem Ausgangsmaterial unterscheiden. Diese Feststellung trifft besonders für das Acidum huminicum zu. Hier wurde durch Oxydation von 5 Gramm Acidum huminicum mit 60 ccm 15proz. Wasserstoffsuperoxyd im Beisein des Katalysators eine tiefdunkelbraune Lösung erhalten, aus der durch Salzsäure ein Niederschlag ausgeflockt wurde, welcher im wesentlichen dem Verhalten der ursprünglichen Ausgangssubstanz glich, sich aber durch eine erhöhte Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln auszeichnet. Die Anwendung von 15proz. Wasserstoffsuperoxyd in der Menge von 60 ccm auf 5 Gramm Huminsäure stellt einen Grenzfall dar; bei erhöhter Konzentration wird eine Fällung mit Mineralsäure nicht mehr erreicht, während bei niederer Konzentration eine solche eintritt. Bei dieser „Grenzkonzentration" erfolgt die Fällung nach etwa 8 Stunden. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad erhält man eine dunkelbraune Substanz, welche wasserlöslich ist. Es scheint sich in diesem Falle wieder um die sog. „Dehydrohuminsäure" zu handeln, die Fuchs durch gelinde Oxydation mit anderen Mitteln erhalten hat, oder aber es ist anzunehmen, daß eine „freie" Huminsäure vorliegt, denn neben anderen Merkmalen (Salzbildung usw.) wird die wässerige Lösung dieser Substanz durch Zusatz von Alkali bedeutend dunkler gefärbt. Durch geeignete Behandlung läßt sich eine Substanz mit den nämlichen Eigenschaften aus Kasseler Braun herstellen; der Vorzug der gesteigerten Löslichkeit dieser Substanzen dürfte in chemischen Umsetzungen bemerkbar werden. Außerdem ist die Verwandtschaft dieser Produkte mit dem Ausgangsmaterial derart innig, daß man sie praktisch noch als Humusstoffe auffassen kann.

Es fragt sich nun, ob der Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds (in Gegenwart eines Katalysators) auf Huminsäure in vitro irgendeinen bodenkund-

lichen Wert hat. Bei den komplizierten Vorgängen im Boden muß man jedoch mehr als Vorsicht bei der Aufstellung starrer Theorien walten lassen. Es soll aber doch ganz kurz auf einige Tatsachen hingewiesen werden, welche besonderes Augenmerk verdienen:

Es ist bekannt (32), daß Wasserstoffsuperoxyd in vielen tierischen und namentlich pflanzlichen Säften als regelmäßiges Nebenprodukt der Assimilation und als Zwischenstoff bei der Atmung nachgewiesen wurde. In den atmosphärischen Niederschlägen befindet sich ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd und sein Auftreten bei der Rasenbleiche ist ferner ein Hinweis darauf, daß die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds in der Natur nicht vereinzelt dasteht.

Auch bei der Luftoxydation toter Pflanzenstoffe zu organischen Substanzen können Verbindungen auftreten, welche sich sofort unter Wasserstoffsuperoxydabspaltung zersetzen. An dieser Stelle sei auf die Anschauungen über die Oxydation organischer Substanzen in neuerer Zeit verwiesen.

Es ist einleuchtend, daß in der Natur entstehendes Wasserstoffsuperoxyd bei der Vielzahl der überall spurenweise anwesenden Katalysatoren nicht ohne Einfluß auf die im Boden vorhandenen Huminsäuren sein kann. Die Geschwindigkeit und der Umfang einer Reaktion dieses Wasserstoffsuperoxyds mit der Bodenhuminsäure ist dann natürlich wegen der bedeutend kleineren Konzentration des Oxydationsmittels erheblich geringer als in vitro, doch kann ihre Wirkung in Anbetracht des zur Verfügung stehenden Zeitraumes ganz erheblich sein.

Zum Schluß sei noch auf die Vielgestalt der Möglichkeiten hingewiesen, die die nach diesem Verfahren herstellbaren Oxydationslösungen aus Braunkohle und verwandte, natürliche Produkte in sich bergen, da es möglich erscheint und, wie auch in einigen Versuchen festgestellt wurde, diese Lösungen als C-Nährstoffquelle für ein Pilzwachstum zu verwenden sind. Es ist wohl überflüssig, in diesem Zusammenhang die im Bereich der Möglichkeit liegenden biologischen Synthesen zu erwähnen, noch auf die Tatsache hinzuweisen, daß dadurch eine vielleicht sehr umfangreiche, zusätzliche Eiweißgewinnung durchführbar erscheint, sowie eine billigere Gewinnung von Edelsäuren, wie z. B. Zitronensäure usw. anzustreben ist. Ferner ist es möglich, durch die Auffindung der in der Arbeit erwähnten Präparate zahlreiche Untersuchungen wissenschaftlicher und praktischer Art durchzuführen, denn es bleibt abzuwarten, wie sich der Nahrungshaushalt und Mikroorganismenbestand des Bodens — gedüngt oder ungedüngt — gegen eine Zugabe von Oxydationslösungen aus Humus verhält, ebenso welche Resultate die leichtlöslichen Präparate bei Chlorierungen und anderen chemischen Umsetzungen geben.

Die in dieser Arbeit erwähnten Verfahren sind beim Reichspatentamt eingereicht.

Zusammenfassung.

1. An Hand eingehender Literaturstudien wurden die bisher bekannten Verfahren, dem Humusproblem durch oxydativen Abbau von Humusstoffen näherzukommen, kurz erörtert.

2. Nach den Angaben Marcusson's läßt sich keine „Karamelsäure" durch Einwirkung von H_2O_2 auf Acidum huminic. (Merck) in Gegenwart von Ferrosulfat darstellen.

3. Zahlreiche eigene Versuche und Studien, einen Einblick in das Humusproblem durch Oxydation von Humussäuren zu erhalten, führten über andere Oxydationsmittel wieder zum H_2O_2 als dem günstigsten Reagens dieser Art zurück.

4. Die Anwesenheit von Ferrihydroxyd und anderen Katalysatoren in bestimmter Menge und Form führt bei Einwirkung von H_2O_2 auf Humuspräparate zu einer eigenartigen und charakteristischen Reaktion, die alle Humustypen zeigen, und die noch weiterhin durch die Art der verschiedenen Reaktionsrückstände gekennzeichnet ist. Bei dieser durch Katalysatoren beeinflußten Reaktion erhält man insgesamt einen flüssigen, einen gasförmigen und einen festen Anteil.

5. Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich je nach der Menge des angewandten Oxydationsmittels Humus stufenweise abbauen. Zu diesem Zweck wurden diesem Verfahren Humuspräparate unterworfen, die mit 1 proz. NaOH aus Acidum huminicum/Merck, Kasseler Braun und einem Moorboden gewonnen wurden. Es gelingt ebenfalls, diese Reaktion mit industrieller, ungereinigter Braunkohle und einer künstlichen, aus Zucker hergestellten Humussäure durchzuführen.

6. Die Reaktionslösungen, welche je nach der angewandten Menge an Oxydationsmitteln entweder tief-dunkelbraun bis hellgelb sind, zeigen stark saure Eigenschaften und sind durch ihr Verhalten gegen Ammoniak oder Mineralsäure besonders gekennzeichnet. Dieses Verhalten wird auf intramolekulare Verlagerungen im Humusmolekül zurückgeführt.

7. Diejenigen Lösungen, welche man durch Behandlung von Acidum huminicum mit schwächer als 15proz. H_2O_2 und Katalysator erhielt, ließen bei Zugabe von Mineralsäure einen Nieder-

schlag in der Art der Humussäuren ausfallen. Durch höhere Konzentration des Oxydationsmittels wurden dagegen Lösungen dargestellt, die gegen Lauge oder Säure das unter vorhergehendem Absatz erwähnte Verhalten zeigten. Ferner wurden aus Acidum huminicum und Kasseler Braun Präparate erhalten, die sich durch ihre Löslichkeit, namentlich in H_2O, auszeichneten.

Durch Zugabe gesättigter Salzlösungen des Bariums, Bleis, Zirkons, Thoriums, Cers und Lanthans wurden Fällungen erzielt, die am besten als Koagulate, welche Metallsalze adsorbiert enthalten, bezeichnet werden.

8. Der gasförmige Anteil, der bei der Reaktion entsteht, läßt sich zu einer gelben, stechend riechenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit kondensieren.

Der nach der Reaktion verbleibende unlösliche Rückstand wurde im Vakuum destilliert und ergab eine wachsartige, hellbraune Substanz.

9. Die Lösungen wurden mit den schonendsten Methoden der physikalischen Chemie weiterhin bearbeitet, da eine chemische Aufbereitung nicht geeignet erschien, den oxydativen Abbau der Humuspräparate zu verfolgen. Auf diese Untersuchungen in der Originalarbeit wurde lediglich verwiesen.

10. Da die Bildung des H_2O_2 auch in der Natur erfolgt, ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der Anwesenheit von Metallsalzen im Boden, die als Katalysatoren wirken könnten, eine Beeinflussung des Humus in der Natur stattfinden kann. Diese Einwirkung ist natürlich wegen der bedeutend kleineren Konzentration des Oxydationsmittels geringer, dafür stehen aber der Reaktion größere Zeiträume zur Verfügung.

11. Zum Schluß wurde auf die zahlreichen Möglichkeiten hingewiesen, die die Auffindung der in der Arbeit erwähnten Präparate als Ausgangsstoffe zu weiteren Untersuchungen analytischer und synthetischer Natur in sich bergen.

Schrifttum.

1. Sven Odén, Kolloidchem. Beih. **11**, Sonderh. 11, S. 29 (1919).
2. Sven Odén, Kolloidchem. Beih. **11**, Sonderh. 11, S. 33 (1919).
3. Eller, Studien über Huminsäuren. IV. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren. Liebigs Ann. Chem. **431**, 133 (1923).
4. H. Erdtmann, Svensk kem. Tidskr. **38**, 213 (1926); Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **143**, 177 (1933); Liebigs Ann. Chem. **513**, 240 (1934).
5. K. Berlin, Kolloid-Z.
6. W. Fuchs, Untersuchung über Lignin, Huminsäuren und Humine. Angew. Chem. **44**, 111 (1931).
7. Schellenberg, Über die Einwirkung der HNO_3 auf Braunkohle und Huminsäuren. Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **6**, 263 (1921); Brennstoff-Chem. **2**, 384 (1921).
8. Tropsch, Einwirkung von HNO_3 auf Huminsäuren. Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **6**, 214 (1921).
9. Eller, Über „Seminitrohhuminsäuren", „Oxynitrohuminsäuren". Liebigs Ann. Chem. **431**, 162 (1923).
10. Fuchs, Über die sog. Nitrohuminsäuren. Brennstoff-Chem. **9**, 178 (1928).
11. Fuchs, Untersuchungen über Lignin, Huminsäuren und Humine. Angew. Chem. **44**, 111 (1931). — Über Fortschritte in der Chemie des Lignins und der Huminsäure. Brennstoff-Chem. **9**, 363 (1928). — Fuchs und Stengel, Liebigs Ann. Chem. **478**, 267 (1930).
12. Tropsch und Schellenberg, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **6**, 191ff. (1921).
13. F. Fischer und Schrader, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **5**, 200ff. (1920).
14. Tropsch und Schellenberg, Alkalischmelze und Druckerhitzung von Huminsäuren. Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **6**, 196 (1921).
15. Burian, Brennstoff-Chem. **6**, 52 (1925).
16. Schmidt und Atterer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1671 (1927).
17. W. Francis und Wheeler, Eigenschaften und Konstitution von Kohlehuminstoffen. Untersuchung über die Zusammensetzung von Kohle. J. chem. Soc. London **127**, 2236ff. (Sheffield); J. chem. Soc. London **127**, 112.
18. Marcusson, Lignin und Oxyzellulosetheorie, III. Mitt., Z. angew. Chem. **40**, 1233f. (1927).
19. Fuchs, Zur angeblichen Entdeckung der Karamelsäure. Z. angew. Chem. **41**, 85 (1928).
20. Souci, Die Chemie des Moores (Stuttgart 1938), S. 28.
21. Sven Odén, Die Huminsäuren. Kolloidchem. Beih. **11**, 75 (1919).
22. Fuchs und Horn, Über die Salze und Ester der Huminsäuren. Brennstoff-Chem. **11**, 372 (1930).
23. H. Niklas, Zur Geschichte und Natur der Humussäuren. Sind in den Humusstoffen Säuren oder Kolloide vorhanden? Naturwissenschaftl. Z. f. Forst- u. Landwirtsch. **1912**.
24. Baumann und Gully, Untersuchungen über die Humussäuren. Mitt. Kgl. Bayer. Moorkulturanstalt, H. 4, 31ff. (Stuttgart 1910).
25. Tacke und Süchting, Landwirtsch. Jb. **41**, 717 (1911).
26. Frömel, Absorptionsspektren von Huminsäuren in Lösungen. Z. Bodenkunde u. Pflanzenernährung **11**, 129ff. (1938).
27. Souci, Die Chemie des Moores (Stuttgart 1938), S. 67.
28. Simon, Z. Bodenkunde u. Pflanzenernährung **8**, 129ff. (1938).
29. Brat, Verfahren zur Gewinnung von Salzen wasserlöslicher Säuren aus Torf. DRP. 350923.
30. Schneider und Schellenberg, Druckerhitzung von Torf in Gegenwart von Kalkmilch bei 180°. Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **5**, 407 (1920).
31. Wieland, Studien über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2606 (1900).
32. P. Boysen Jensen, Die Elemente der Pflanzenphysiologie (Jena 1939), 76.

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Forschungsstelle des Vierjahresplanes an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen.

Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern.[1])

Von F. Wachholtz und A. Franceson.

Nachtrag.

Wir werden darauf aufmerksam gemacht, daß die Ausführungen unserer Arbeit über die Doppelzelle zur DK-Messung pulverförmiger Substanzen und über die Besonderheiten der Meßmethode bei nicht speziell interessierten Lesern trotz der Schrifttumsangabe (S. Knoke, Z. Elektrochem. **43**, 749, 1937) den Eindruck erwecken können, als seien diese Ausführungen unser geistiges Eigentum. Wir legen auf die Klarstellung des Sachverhaltes Wert und stellen fest:

Die Konstruktion der neuartigen Doppelzelle stammt von S. Knoke[2]), ebenso die beschriebene Ausbildung der Immersionsmethode in der Weise, daß man auf das zeitraubende Abgleichen der DK von Immersionsflüssigkeit und Pulver von vornherein verzichtet und statt dessen die DK des Pulvers bequem und schnell in der angegebenen Art durch Interpolation ermittelt.

Wir werden ferner darauf aufmerksam gemacht, daß die Rechte an dieser Erfindung von S. Knoke an die Firma Gebr. Haardt & Co.-Düsseldorf übertragen wurden, die Inhaberin des DRP. 676892 ist (Meßeinrichtung und Verfahren zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von festen Stoffen in Form von Pulvern, Körnern, Schnitzeln od. dgl.).

[1]) Kolloid-Z. **92**, 75, 158 (1940).
[2]) S. Knoke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 749 (1937).

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins.

I. Teil.

Von W. J. Schmidt (Gießen). (Eingegangen am 2. Oktober 1940)

Einleitung.

Die erste Anlage eines Zahnes[1]) geht vom (ektodermalen) Mundhöhlenepithel aus: indem es als glockenförmiges „Schmelzorgan" in das darunter gelegene Bindegewebe (Mesenchym) hineinwächst, wird es zur Hohlform für das künftige Hartgebilde und regt die von der Glocke umschlossene Bindegewebsmasse, die Pulpa, zur Erzeugung von Zahnbein (Dentin) an. Die oberflächlichen Zellen der Pulpa werden nämlich zu Odontoblasten und scheiden gegen das Schmelzorgan hin das Zahnbein in Schichten ab, deren Grenzen oft durch Owen'sche Konturlinien kenntlich bleiben. Diese erlauben, noch am fertigen Zahn abzulesen, wie zuerst ein tütenartiges Dentinscherbchen an der Zahnspitze entsteht, dem ähnliche von innen her sich anfügen, und zwar so, daß die freien Ränder jeder folgenden Tüte tiefer am Zahn hinabreichen. Demnach schreitet die Anlage des Zahnbeins unter zunehmender Einengung der Pulpa wurzelwärts fort. Bei ständig wachsenden Zähnen, wie den Schneidezähnen der Nager („Nagezähne") und des Elefanten („Stoßzähne") wird zeitlebens reichlich Dentin gebildet. Aber auch bei Zähnen, deren Wurzelwachstum mit dem Durchbruch abschließt, kommt es zu Nachschüben von „sekundärem" Dentin, welches die Zahnhöhle schließlich ganz erfüllen kann. Zum Teil wird dieser Vorgang durch Abkauen oder Karies ausgelöst und das so gebildete „Ersatz-" oder „Schutzdentin" beugt einer Freilegung der Pulpa vor.

Erst wenn ein Mantel von Zahnbein auf der Pulpa vorliegt, beginnt im Kronenbereich die Schmelzbildung: die angrenzenden Zellen des ektodermalen Schmelzorgans, die Ganoblasten, lagern ihn auf das Dentin als vergleichsweise dünne Schicht ab. Bei den meisten Fischen (Selachiern und Knochenfischen) kommt es nicht zur Schmelzbildung, was darauf hinweist, daß ursprüngliche Aufgabe des „Schmelz"-Organs die Formgebung des Zahnes und die Auslösung der Dentinbildung im Mesenchym ist. Auch bei Säugern kennt man schmelzlose Zähne, so bei den Gürtel- und Faultieren; hier liegt aber, den Gesamtumständen nach, Unterdrückung einer sonst in dieser Klasse allgemeinen Leistung der Ganoblasten vor. Nach der Fertigstellung des Zahnes schwindet das Schmelzorgan — bei ständig wachsenden Zähnen bleiben die erforderlichen Anteile zeitlebens erhalten —, und dann lagert das den Zahn umgebende Bindegewebe auf die Wurzel eine dünne Schicht einer knochenartigen Masse (Cement) ab; auch auf der Krone verschiedener Säuger findet sich Cement

[1]) Näheres betr. Bau und Entwicklung der Zähne s. J. Lehner und H. Plenk, Die Zähne, Handb. mikr. Anat., herausgegeben von v. Moellendorff, V. Band, Teil 3 (Berlin 1936).

(Kronencement), dessen Wachstum natürlich mit dem Durchbruch des Zahnes ein Ende findet. Gemäß dem Gesagten stellt das Zahnbein nicht nur den ansehnlichsten, sondern auch den ontogenetisch und phylogenetisch ältesten Teil des Zahnes dar.

Fig. 1, ein Längsschliff durch einen Delphinzahn, mag über die gegenseitige Lage von Schmelz (S), Dentin (D) und Cement (C) und den Anteil, welchen diese drei Hartsubstanzen am Aufbau eines Zahnes haben, unterrichten. In der Zahnhöhle (Z) befand sich die Pulpa, deren Versorgung mit Blutgefäßen und Nerven durch den engen Kanal am Wurzelende erfolgt.

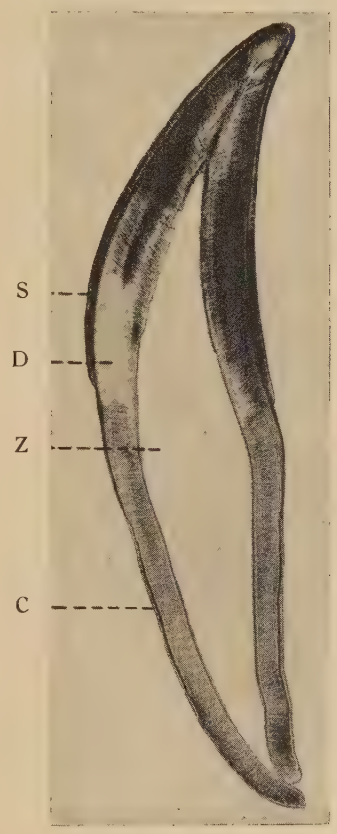


Fig. 1. Delphinus, radialer Längsschliff eines Zahnes: S Schmelz, D Zahnbein, Z Zahnhöhle (am lebenden Zahn von der Pulpa erfüllt), C Cement. Ein Teil der Zahnbeinkanälchen tritt infolge Lufterfüllung hervor. 8:1. (Alle abgebildeten Präparate sind, soweit nicht anderes vermerkt, in Canadabalsam eingeschlossen.)

Die Zähne leiten sich stammesgeschichtlich von schützenden Hautverknöcherungen her, die bei den Haien und ihren Verwandten als sog. „Placoidschuppen" auf der ganzen Körperoberfläche vorkommen; wo die Haut in die Mundhöhle übergeht, erfahren sie eine besondere Ausgestaltung und werden in den Dienst der Nahrungsaufnahme und -zerkleinerung gestellt. Unter solchen Umständen ist begreiflich, daß das Dentin eine Abart des Knochengewebes darstellt. Während aber die mesenchymatischen Bildungszellen des Knochengewebes, die Osteoblasten, in großer Anzahl als Knochenzellen in die von ihnen abgeschiedene Hartsubstanz hineingeraten, bleibt das Zahnbein (von einzelnen Ausnahmen abgesehen) zellfrei (wie der Knochen mancher Teleostier): die Odontoblasten verharren sämtlich auf der Oberfläche der Pulpa und jeder von ihnen schickt nur einen protoplasmatischen Fortsatz (Odontoblastenfortsatz, Tomes'sche Faser) in das Zahnbein hinein, der sich mit der zunehmenden Schichtstärke desselben verlängert und in der Hartsubstanz ein Kanälchen (Zahnbeinkanälchen) ausspart, das bis an die Oberfläche des Dentins reicht, ja sogar in den Schmelz eindringen kann. Tomes'sche Fortsätze und damit auch die Kanälchen bilden meist Seitenzweige aus, durch welche die benachbarten zusammenhängen. Die Anwesenheit der parallel verlaufenden Zahnbeinkanälchen (vgl. Fig. 1) ist ein sehr bezeichnendes Merkmal des Dentins.

Die von den Odontoblasten einschließlich ihrer Ausläufer schichtenweise gelieferte zellfreie „Grundsubstanz" enthält wie beim Knochengewebe organische und anorganische Anteile[2]). Die ersten bestehen vorwiegend aus leimgebenden (kollagenen) Fibrillen in bestimmter, später näher zu beschreibender Anordnung; die zweiten finden sich als die „Erdsalze"[3]) — vornehmlich phosphorsaurer Kalk [Hydroxylapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], daneben geringe Mengen von Kalziumkarbonat und weiter von Fluor, das an Stelle des Hydroxyls in das Kristallgitter des Hydroxylapatits eintritt — zwischen den kollagenen Fibrillen als „Kittmasse", die freilich auch noch organische, nichtkollagene Substanz umschließt (Osseomukoid und -albuminoid beim Knochengewebe). Die kollagenen Fibrillen selbst verkalken also nicht: in geglühten oder ausgekochten Zahnbein- oder Knochenschliffen zeigen sich an ihrem Ort feinste mit Luft erfüllbare Röhrchen, sog. Fibrillenröhrchen. Unmittelbar an die Odontoblastenlage angrenzend liegt die jüngste Dentinschicht als ein feines besonders widerstandsfähiges Häutchen (Köllikersches Häutchen, Lamina terminalis interna), das sich als Neumannsche Scheide in die Dentinkanälchen hinein fortsetzt. Ihr Material, als Prädentin bezeichnet, gilt als eine Vorstufe des Zahnbeins, die noch fibrillenfrei, aber doch schon verkalkt sein soll, als eine Grundsubstanz, die noch nicht zu Fibrillen und kalkhaltiger Kittmasse differenziert sei. Wie später näher zu erörtern, führt aber die optische Untersuchung zur Auffassung, daß der organischen Grundsubstanz des Prädentins wenn auch keine mikroskopisch nachweisbaren Fibrillen, so doch bereits Faserstruktur im feinbaulichen Sinne zukommt.

Bau und Bildung des Zahnbeins haben zunächst hohes theoretisches Interesse: noch reiner vielleicht

[2]) Das Zahnbein enthält nach Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie (Berlin 1881), 103, 26—28 Proz. organische Masse in der Trockensubstanz, der Knochen etwa 34 Proz., wovon 25—26 Proz. Kollagen sind; vgl. W. Biedermann, Physiologie der Stütz- und Skeletsubstanzen, Handb. vgl. Physiol. herausg. von H. Winterstein, Bd. III, 1. Hälfte, I. Teil (Jena 1914).

[3]) Vgl. über die Zusammensetzung der anorganischen Anteile von Zahnbein, -schmelz und Knochengewebe insbes. R. Klement, Die anorganische Skelettsubstanz. Ihre Zusammensetzung, natürliche und künstliche Bildung. Naturwiss. **26**, 145–152 (1938).

als beim verwandten, aber verwickelter aufgebauten Knochengewebe drängen sich neben manchen anderen die Fragen auf, wie die Odontoblasten das Kollagen — die Muttersubstanz des Leimes und das Urbild aller Kolloide! — erzeugen, wie dieses sich fibrillär differenziert und verkalkt. Im Hinblick auf die Zahnheilkunde hat die Beantwortung dieser Fragen aber auch größte praktische Bedeutung. Und schließlich nimmt die Technik Anteil an einer näheren Kenntnis des Dentins, weil die Zähne großer Säugetiere, vor allem von Elefant, Nilpferd und Narwal, zu vielfältigen Zwecken als Elfenbein verwendet werden, unter welchem Namen man im engeren Sinne das Dentin der Stoßzähne von Elefant und Mammut versteht[4]).

I. Teil: Grundzüge der polarisationsoptischen Untersuchung des Zahnbeins und ihre allgemeinen Ergebnisse.

1. Vorgeschichte der polarisationsoptischen Erforschung des Zahnbeins.

Zur Lösung der vorhin angedeuteten Fragen hat die polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins wesentlich beigetragen. Schon den Entdeckern der Doppelbrechung tierischer Gewebe, Malus (1811) und Brewster (1815), war nicht verborgen geblieben, daß auch das Elfenbein solche Erscheinungen darbietet. Und J. B. Biot (1816, 568) sah im Polarisationsapparat an dünnen Scheiben dieser Substanz, die Darcet mit Salzsäure entkalkt hatte, regelmäßig verteilte Farben, woraus er schloß, daß die organische Substanz auch nach Entfernung der Erdsalze die gesetzmäßige Anordnung ihrer kleinsten Teile bewahrt.

Weiter untersuchte G. Valentin (1861, 263—264) Quer- und Längsschliffe von Zähnen (Krokodil, Schneidezähne von Mensch und Pferd) im Polarisationsmikroskop. Auf dem Querschnitt beobachtete er ein „negatives Kreuz", auf dem Längsschliff positives Verhalten in bezug auf die Zahnachse, was ihm (wie beim Knochengewebe) die Anwesenheit einer negativ einachsigen Substanz (mit radialer Lage der Achse auf dem Zahnquerschliff) zu erweisen schien. Im gleichen Sinne deutete er das vermeintliche Steigen der Polarisationsfarbe beim Drehen des Längsschliffes um seine Querachse und das Sinken beim Drehen um seine Längsachse, Angaben, die sich schon an sich nicht bestätigen lassen. Entkalken — solche Versuche hat Valentin (a. a. O. S. 260) nur bei Knochengewebe angestellt — schwächt die Doppelbrechung, läßt sie aber im übrigen — hinsichtlich des Vorzeichens — unverändert. Im Hinblick auf diese Schwächung der Doppelbrechung äußert Valentin, der Kalk könnte nicht gegensätzliches optisches Vorzeichen wie die organische Substanz haben. Veraschte Knochenlängsschliffe freilich wirkten teils positiv, teils negativ (a. a. O. S. 261), so daß Valentin trotz der methodisch wichtigen Ansätze zur getrennten optischen Untersuchung des organischen und des anorganischen Anteiles der Grundsubstanz nicht zu klarer Einsicht über ihren Anteil an der Doppelbrechung gelangte. Dentin von einem fossilen Rhinoceroszahn verhielt sich nach Valentin (a. a. O. S. 264) ebenso wie rezentes Zahnbein, eine Auffassung, die er auch viel später noch vertreten hat, als er für Ch. Aeby (1878) die Doppelbrechung des Dentins von Aceratherium (Rhinoceros) und Madriosaurus prüfte; auch hier blieb die Ermittelung des wahren Sachverhaltes späterer Zeit vorbehalten (s. S. 238).

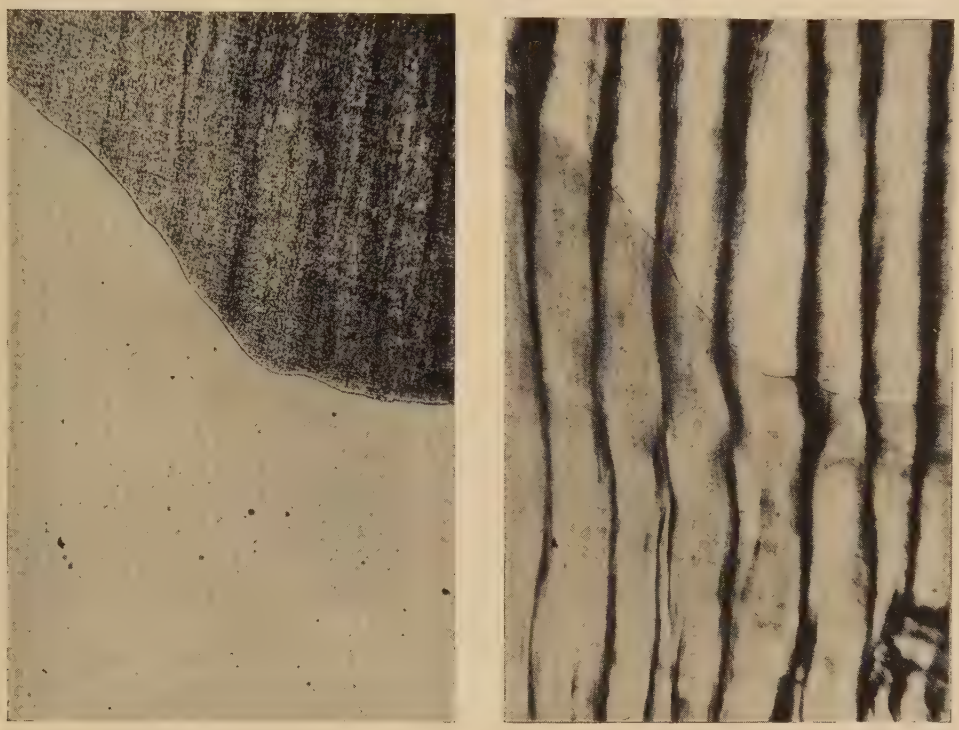
2. Polarisationsoptik des natürlichen und entkalkten Zahnbeins.

Erst die klassischen Untersuchungen V. v. Ebner's (1875) haben die Polarisationsoptik des Knochengewebes und auch des verwandten Zahnbeins — das er freilich nur kurz behandelte — in wesentlichen Zügen geklärt. Die Doppelbrechung wird entscheidend durch die Anwesenheit und Anordnung der — bereits damals als positiv einachsig bekannten — kollagenen Fibrillen bestimmt, die v. Ebner sowohl an Schliffen wie an Schnitten durch entkalktes Gewebe unmittelbar beobachten konnte; im Zahnbein werden sie (im allgemeinen) parallel der Odontoblastenschicht bzw. parallel der Innenfläche bereits vorhandenen Dentins abgeschieden und verlaufen wesentlich nach der Länge des Zahnes.

Der Anteil der kollagenen Fibrillen an der Doppelbrechung von Knochengewebe und Zahnbein ergibt sich aus der Übereinstimmung des Polarisationsbildes unveränderter und entkalkter Schliffe hinsichtlich Schwingungsrichtungen, Vorzeichen und (annähernd auch) Stärke der optischen Anisotropie. Das läßt sich am eindrucksvollsten nach folgendem, von mir gemeinsam mit A. Keil (1934) ausgearbeiteten Verfahren vorführen. Ein Dentinschliff wird partiell entkalkt: durch kurzes Eintauchen etwa bis zur Hälfte in geschmolzenes Paraffin erhält er einen schützenden Überzug, der diesen Teil vor der Entziehung der Erdsalze (z. B. durch 5proz. wässerige Salpetersäure) bewahrt. Jetzt lassen sich (am bequemsten nach Überführen des Schliffes auf dem üblichen Wege in Canadabalsam) die Doppelbrechung des unveränderten und des entkalkten Zahnbeins unmittelbar nebeneinander und für gleiche Schichtdicke beobachten. Fig. 2a stellt einen so behandelten Schliff (Längsschliff durch einen Eckzahn vom Nilpferd) in gewöhnlichem Licht dar: oben befindet sich das unveränderte Gebiet, das unten in scharfer Grenze an das entkalkte anstößt. Das erste zeigt wegen der Anwesenheit der Erdsalze, deren Brechzahl etwa 1,6 beträgt (s. S. 240) viel stärkere Lichtbrechung als Canadabalsam ($n = 1{,}54$), wie man an Hand der Becke'schen Linie leicht feststellen kann. Wo aber die organische Substanz allein vorliegt, da ist der Schliff so stark aufgehellt, daß kaum mehr Einzelheiten zu erkennen sind. Zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 2b) erscheint das Polarisationsbild[5]) in beiden Gebieten gleich, auch hinsichtlich des Vorzeichens. Meist freilich ist die Doppelbrechung des entkalkten Dentins etwas geschwächt, wie schon Valentin (s. linke Spalte) wußte: die Säurebehandlung bringt die leimgebenden Fibrillen zum Quellen, was die Doppelbrechung senkt — ein Vorgang, der wohl auch durch die nachfolgende Entwässerung (Entquellung) zum Einschluß

[4]) Näheres über Verwendung, Verarbeitung und wirtschaftliche Bedeutung des Elfenbeins siehe bei M. Hilzheimer, Hartstoffe von Säugetieren, in „Rohstoffe des Tierreichs", herausg. von F. Pax und W. Arndt, Bd. I (Berlin 1935), 1436—1531.

[5]) Die dunklen Streifen sind Zonen, in denen die kollagenen Fasern annähernd quer und also senkrecht zur optischen Achse getroffen sind; näheres darüber im II. Teil.



a b

Fig. 2. Hippopotamus, radialer Längsschliff durch einen Eckzahn, im unteren Teil entkalkt, a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nicols. 35:1.

in Balsam nicht völlig zurückgeht. Man kann die Quellung der kollagenen Fasern hintanhalten, wenn der Entkalkungsflüssigkeit entquellende Zusätze beigegeben werden, so z. B. nach v. Ebner Kochsalz zu verdünnter Salzsäure; aber selbst dann beobachtete Ziegler (1929) Schwächung der Doppelbrechung. Weiter aber setzt sich die Doppelbrechung der kollagenen Fibrillen wie bei anderen Proteinfasern aus positiver Form- und positiver Eigendoppelbrechung zusammen (Küntzel 1906); die Stärke der Formdoppelbrechung aber wird durch Imbibition der Fibrillen mit Balsam, die sich nur im entkalkten Teil des Schliffes leicht vollzieht, gemindert.

Die Kollagennatur des nach Entkalkung verbleibenden doppelbrechenden Materials läßt sich außer auf anderen Wegen auch optisch erweisen. Nach v. Ebner's (1894; 1896) Entdeckung kehrt sich das Vorzeichen der Doppelbrechung kollagener Fasern durch Behandlung mit gewissen Phenolen, z. B. Eugenol (Nelkenöl) oder sogenannter flüssiger Karbolsäure um. Diese Reaktion, die durch Auswaschen des betreffenden Stoffes wieder rückgängig gemacht werden kann, zeigen auch das Zahnbein und Knochengewebe, jedoch nur im entkalkten Zustand. Ihr Versagen an Schliffen möchte v. Ebner (1910, 315) damit in Zusammenhang bringen, daß durch Phenole negativ gemachte leimgebende Fasern, in genügende Spannung versetzt, wieder positiv werden; er rechnet also anscheinend mit dem Auftreten von Spannungen bei der Imbibition von Schliffen. Wie bereits früher (W. J. Schmidt 1934, 626), so dünkt mir auch jetzt wahrscheinlicher, daß die Einbettung der leimgebenden Fibrillen in die verkalkte unnachgiebige Kittmasse nur eine ungenügende Aufnahme der Phenole in das Kollagen zuläßt. Jedenfalls hat man in der Phenolreaktion ein Mittel an der Hand, unverkalktes oder unvollkommen verkalktes Zahnbein (und Knochengewebe) von verkalktem zu unterscheiden.

3. Eigendoppelbrechung der Erdsalze.

Die polarisationsoptische Untersuchung der anorganischen Anteile der interfibrillären Kittmasse läßt sich, wie beim Knochengewebe, erst nach Beseitigung des Kollagens durchführen, entweder durch Ausglühen oder durch mehrtägiges Auskochen von Schliffen in Wasser bei offenem Gefäß (v. Ebner 1875) bzw. 8- bis 12stündiges im zugeschmolzenen Glasrohr bei 120° (Schaffer 1926/27), oder aber in kürzerer Zeit durch Auskochen in Alkalien (v. Ebner 1875), und zwar innerhalb einiger Minuten durch Kochen im Reagenzglas in Glyzerinkalilauge (W. J. Schmidt 1932).

Solche kollagenfreien Schliffe, in denen am Ort der Fibrillen die Fibrillenröhrchen (s. S. 235) vorliegen, müssen zur Untersuchung der Optik der Erdsalze möglichst vollkommen aufgehellt werden. Denn sie zeigen zwar das Polarisationsbild im großen ganzen erhalten, aber das Vorzeichen der Doppelbrechung, dessen wechselndes Verhalten bereits Valentin (s. S. 236) aufgefallen war, und auch die Stärke der Doppelbrechung hängt nach v. Ebner (1875, 64—65) von der Brechzahl des Untersuchungsmediums (Luft oder Zu-

satzflüssigkeit) ab. So fand er z. B. bei ausgekochten Knochenschliffen in Wasser und Alkohol das Vorzeichen positiv, in Nelkenöl, Damarlack, Canadabalsam aber negativ — immer bezogen auf die Richtung der Fibrillenröhrchen. Trocken zeigte ein solcher Schliff sehr starke positive Doppelbrechung, durch Wasser und Alkohol sank sie bedeutend, in Glyzerin verschwand sie fast vollständig, durch Nelkenöl, Xylol, Damarlack, Canadabalsam, Schwefelkohlenstoff wurde sie stark negativ; dabei hat Xylol noch schwächere, Schwefelkohlenstoff bereits stärkere Lichtbrechung als die ausgekochten Knochenschliffe (v. Ebner 1887). Stets konnte bei so behandelten Präparaten die ursprüngliche, stark positive Doppelbrechung durch Auswaschen der genannten Flüssigkeiten in Alkohol und Trocknen wieder hergestellt werden.

Die Ursache der positiven Doppelbrechung kollagenfreier Schliffe in den genannten Medien, die uns im nächsten Abschnitt beschäftigen soll (s. S. 239), sieht v. Ebner (1887, 219, 228—229, 234) in Beugungserscheinungen an den Fibrillenröhrchen, die gleich der „Doppelbrechung" (Beugungspolarisation) der Diatomeen in aufhellenden Flüssigkeiten verschwinden. Es ist also die positive Doppelbrechung ausgekochter Schliffe durchaus verschieden von derjenigen unbehandelter, die auf der Anwesenheit der leimgebenden Fasern beruht (vgl. auch v. Ebner 1910).

J. Schaffer (1889, 1890) beobachtete, daß auch Fossilisation die kollagenen Fibrillen im Knochengewebe und Zahnbein zerstören kann; in Luft positiv, zeigen aufgehellte Schliffe solchen Materials die negative Doppelbrechung.

Die schwache negative Doppelbrechung der anorganischen Grundmasse, die an aufgehellten Schliffen erscheint, bezieht v. Ebner (1887, 229) auf die Erdsalze des Knochens, die wohl einachsig negativ doppelbrechend seien mit der optischen Achse parallel den Fibrillen.

Das polarisationsoptische Verhalten aufgehellten kollagenfreien Zahnbeins läßt sich am eindrucksvollsten erläutern, wenn man einen radialen Zahnlängsschliff mit dem Messer quer durchteilt, das eine Stück mit Glyzerin-Kalilauge auskocht und darauf beide Stücke entwässert und, in der ursprünglichen gegenseitigen Lage aneinander gefügt, in Canadabalsam einschließt (Noch geeigneter als aufhellendes Medium ist Zimtöl, dessen Brechzahl 1,6 jener der anorganischen Grundmasse näher liegt; jedoch lassen sich solche Präparate, wegen der leichten Verschiebbarkeit beider Stücke, nicht gut dauernd aufheben.) Das allgemeine Polarisationsbild des unveränderten Zahnbeins (Fig. 3 — Längsschliff vom Eckzahn des Nilpferds — oben) wird durch Auskochen (Fig. 3 unten) nicht angetastet, weil die Schwingungsrichtungen für Kollagen und Erdsalze (im großen ganzen) an jeder Stelle zusammenfallen; insbesondere bleiben unter allen Azimuten neutrale Stellen, in denen also die Beobachtung in Richtung der optischen Achse erfolgt, auch nach Auskochen dunkel; d. h. die optischen Achsen von kollagenen Fibrillen und Erdsalzen verlaufen nach der gleichen Richtung; gewisse Einschränkungen dieses Satzes werden im II. Teil zu behandeln sein. Jedoch ist die Stärke der Doppelbrechung im kollagenfreien, aufgehellten Stück bedeutend schwächer und ihr Vorzeichen umgekehrt, wie etwa Prüfung mit der Gipsplatte Rot I ergibt.

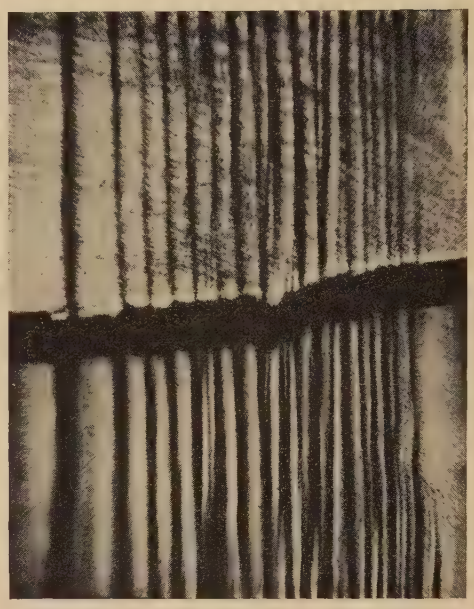


Fig. 3. Hippopotamus, radialer Längsschliff durch einen Eckzahn, in zwei Stücke zerteilt, von denen das untere vom Kollagen befreit wurde, zwischen gekreuzten Nicols. 35:1.

Im unveränderten Schliff überkompensiert also die positive Doppelbrechung des Kollagens die schwächere negative der Erdsalze. Daher läßt sich am unbehandelten Schliff wesentlich nur die Wirkung der kollagenen Fasern beobachten. Warum im Gegenversuch, d. h. nach Beseitigung der Erdsalze, die Doppelbrechung eines Schliffes meist gesenkt erscheint, statt, wie zu erwarten wäre, gesteigert, wurde bereits erörtert (S. 236—237).

Über die Ursache der negativen Doppelbrechung der Erdsalze haben sich weder v. Ebner noch Schaffer näher ausgesprochen; nirgends findet sich bei ihnen ein Hinweis auf ihre Kristallinität. Ja, Gebhardt (1906, 217—219; 1911, 729) sagte ausdrücklich, daß man es bei den Polarisationserscheinungen des Knochens durchweg mit Spannungserscheinungen im Gewebe zu tun habe, keineswegs mit kristalliner Beschaffenheit. Insbesondere stellte er sich vor, daß die Fibrillen von der Grundsubstanz in Spannung versetzt würden und durch ihr Bestreben nach Entspannung diese komprimierten (Gebhardt 1900, 309). Diese Annahme wird aber damit widerlegt, daß ein jeder Anteil auch nach Beseitigung des anderen die für ihn kennzeichnende Optik behält.

Im Hinblick auf die — bei Zahnschmelz, Dentin und Knochengewebe wesentlich gleiche — chemische Natur der Erdsalze und auf die Übereinstimmung ihrer Optik mit der des schwach negativ einachsigen hexagonalen Apatits ($n_a = 1{,}642$; $n_0 = 1{,}646$), habe ich (W. J. Schmidt 1923/25) bereits 1923 ausgesprochen, daß die negative Doppelbrechung ausgekochter, aufgehellter Schliffe auf die Kristallinität der Erdsalze zu beziehen sei. Die Folgezeit hat durch röntgenographische Untersuchungen die Kristallinität der Erdsalze (und auch des Kollagens — Mizellarstruktur —) eindeutig erwiesen.

Die Größe der negativ einachsigen Kristallite des Hydroxylapatits wurde nach dem Röntgendiagramm des Zahnbeins von Bale, Hodge und Warren[6]) auf $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm (Schmelz $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm), von H. Möller und G. Trömel[7]) auf 10^{-5} bis 10^{-6} cm (Schmelz 10^{-4} cm), beim Knochengewebe von R. Stühler[8]) auf 10^{-7} cm geschätzt.

Die Entstehung des Hydroxylapatits vollzieht sich nach heutiger Auffassung (Näheres bei Klement, loc. cit.) folgendermaßen: die Knochenphosphatase spaltet organische Phosphorsäureester des Gewebes und die freiwerdenden HPO_4^{--}-Ionen verbinden sich mit dem in der organischen Grundlage angereichertem Calcium zu sekundärem Calciumphosphat; dieses scheidet sich infolge von Übersättigung aus und geht durch Hydrolyse in Hydroxylapatit über. Schon vor der Dentinbildung ist nach Hintzsche und Baumann[9]) in der Pulpa Kalzium und Phosphor nachweisbar am deutlichsten in den Odontoblasten. Mit Beginn der Dentinabscheidung werden die Reaktionen in den Odontoblasten merklich stärker. —

W. Gebhardt (1911) hat, rückblickend auf seine Knochenstudien, erörtert, wie er durch ein Gespräch mit Bredig, damaligem Assistenten am chemisch-physikalischen Institut Leipzig unter Wilh. Ostwald, zu der Auffassung gelangte, daß der Kalk im Knochen unendlich fein zerteilt in „kolloider Form" vorläge. Während nun R. E. Liesegang[10]) die Entstehung des kolloiden Kalkes als Niederschlag betont hatte — so wie die spätere Zeit allgemein es annimmt (s. o.) —, glaubte Gebhardt demgegenüber seine frühere Äußerung, daß die Einlagerung des Kalkes „niemals als eine pulverförmige oder mikrokristalline" zu deuten sei, schärfer betonen zu sollen; der Kalk komme in molekularer oder fast molekularer Verteilung vor, ja vielleicht in Verbindung mit Gewebssubstanzen. Diese Auffassung gründete Gebhardt zunächst darauf, daß „Verknöcherung" keine Trübung des Gewebes hervorrufe, im Gegensatz zur körnigen „Verkalkung" des Knorpels. Wenn auch die Trübung in einem System aus zwei oder mehr Anteilen von verschiedener Brechzahl mit der Korngröße zusammenhängt, so läßt sich doch darauf eine Grenzziehung zwischen kolloider (submikroskopischer) und molekularer Zerteilung des Kalkes kaum gründen; auch wurde damals in weiteren Kreisen noch nicht genügend beachtet, daß kolloider Zustand, gekennzeichnet durch submikroskopische Zerteilung, Kristallinität nicht ausschließt.

Ferner aber wollte Gebhardt (1906, 218) Kristallinität als Ursache der Doppelbrechung des Knochengewebes deshalb ablehnen, weil konoskopische Interferenzbilder (Achsenbilder) sich nicht beobachten ließen. Aber wenn man, wie Gebhardt, von optischer Achse beim Knochengewebe spricht, so besteht mindestens die theoretische Möglichkeit, Achsenbilder wahrzunehmen. Und tatsächlich wurden sie von Ziegler (1906) und W. J. Schmidt (1924a) bei Knochengewebe und von dem letzten auch bei Dentin (a. a. O. 315) gesehen. Zur konoskopischen Prüfung wählt man eine Stelle eines Zahnquerschliffes, die orthoskopisch zwischen gekreuzten Nicols unter allen Azimuten völlig oder annähernd dunkel bleibt. Dann erscheint im Konoskop am unveränderten Schliff ein positiv einachsiges Bild mit zentrischem oder exzentrischem Achsenaustritt, das auf das Kollagen zu beziehen ist, am ausgekochten Schliff aber (was ich hier als neue Tatsache mitteile) ein negativ einachsiges Bild als Wirkung der Erdsalze. Bei der schwachen Doppelbrechung des Hydroxylapatits und weil in der Öffnung starker Objektive (als Folge der Drehung der Polarisationsebene infolge der Brechung des Lichtes durch die stark gekrümmten Linsenflächen) stets ein Bild nach Art einer positiv einachsigen Interferenzfigur wahrnehmbar ist, muß man einen dickeren Schliff auskochen und vollkommen (etwa mit Zimtöl) aufhellen, um ans Ziel zu gelangen.

4. Formdoppelbrechung des kollagenfreien Zahnbeins.

Es bleibt noch übrig, die Abhängigkeit des Vorzeichens der Doppelbrechung kollagenfreier Schliffe von der Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit zu erörtern. Wie schon gesagt (s. S. 238), hatte v. Ebner die positive Doppelbrechung nicht genügend aufgehellter Knochenschliffe als „Beugungspolarisation" gedeutet. Nach der inzwischen fortgeschrittenen theoretischen (Wiener) und experimentellen (Ambronn) Einsicht in diese Erscheinungen stellt der kollagenfreie Knochen- und Zahnbeinschliff einen „Mischkörper" im Sinne von Wiener dar, dessen einer Anteil die anorganische Grundmasse, dessen anderer die darin ausgesparten Fibrillenröhrchen sind; es liegt also das „Negativ" des gewöhnlichen Stäbchenmischkörpers vor, bei dem solide Stäbe von einer in sich zusammenhängenden Zwischenmasse getrennt werden. Gemäß Theorie und Erfahrung wirkt ein Stäbchenmischkörper — und zwar auch bei isotropen Komponenten — positiv einachsig doppelbrechend mit der optischen Achse parallel den Stäben, falls ein Unterschied in der Brechzahl der beiden Anteile besteht. Da nun die Erdsalze selbst doppelbrechend sind, überlagert ihre negative „Eigendoppelbrechung" die positive „Formdoppelbrechung" des Mischkörpers.

Diese Auffassung ließ sich für das Knochengewebe durch qualitative Imbibitionsversuche erweisen (W. J. Schmidt 1932/33; 1934): Durchtränkt man ausgekochte Knochenschliffe nacheinander mit Flüssigkeiten, deren Brechzahl von 1,3—1,74 stufenweise fortschreitet, dann wechselt das Vorzeichen der Doppelbrechung zweimal; es geht aus + in — und dann wieder in + über, wobei an den Umkehrpunkten abweichende („anomale") Polarisationsfarben auftreten. Solches Verhalten kennzeichnet die Überlagerung von Form- und Eigendoppelbrechung gegensätzlichen Vorzeichens. Solange nämlich ein genügender Unterschied zwischen den Brechzahlen beider Anteile besteht — mag die Brech-

---

[6]) Bale, Hodge and Warren, Röntgen-ray diffraction studies of enamel and dentine. Amer. J. Röntgenol. **32**, 369—376 (1934).

[7]) H. Möller und G. Trömel, Röntgenographische Untersuchung über den Aufbau der anorganischen Zahnsubstanz. Naturwiss. **21**, 346—348 (1933).

[8]) R. Stühler, Über den Feinbau des Knochens, eine Röntgen-Feinstruktur-Untersuchung. Fortschr. Röntgenstr. **57**, 231—264 (1938).

[9]) E. Hintzsche und M. Baumann, Beitrag zur Histochemie der Zahnentwicklung, Z. mikrosk.-anat. Forschg **32**, 333—352 (1933).

[10]) R. E. Liesegang, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens, 3. Aufl. (Dresden 1923).

zahl der Flüssigkeit (n_2) in den Fibrillenröhrchen hinreichend kleiner (unter 1,49) oder größer (über 1,7) als die der Erdsalze (n_1) sein —, überwiegt die positive Formdoppelbrechung. Haben Eigen- und Formdoppelbrechung gleiche Stärke (bei n_2 = 1,48 und 1,66) so kompensieren sie sich kraft gegensätzlichen Vorzeichens, was freilich wegen ihrer verschiedenen Dispersion für die einzelnen Farben des Spektrums nacheinander erfolgt und die abweichenden Polarisationsfarben hervorruft. Und bei gleicher Brechzahl von Flüssigkeit (n_2) und anorganischer Grundmasse (etwa 1,63) wird die Formdoppelbrechung aufgehoben und liegt die Eigendoppelbrechung rein vor.

Entsprechend verhalten sich ausgekochte Dentinschliffe. Ich benutzte einen radialen Zahnlängsschliff (durch die Wurzel eines Backzahnes der Katze) — in dem die Fibrillen bzw. Fibrillenröhrchen in der Schliffebene verlaufen — zu orientierenden Messungen. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 für zwei verschiedene Stellen des Schliffes kurvenmäßig dargestellt, indem auf der Abszisse die Brechzahl der benutzten Flüssigkeit (n_2), auf der Ordinate der zugehörige Gangunterschied (Γ in mμ) abgetragen wurde, bei positivem Vorzeichen oberhalb, bei negativem unterhalb der Abszisse. Es ergibt sich eine typische „Stäbchendoppelbrechungskurve", deren Fußpunkt infolge der negativen Eigendoppelbrechung der Erdsalze unterhalb der Abszisse (im negativen Gebiet) liegt. Der Abstand des Fußpunktes von der Abszisse mißt den Gangunterschied für die Eigendoppelbrechung, und die zugehörige Brechzahl n_2 der

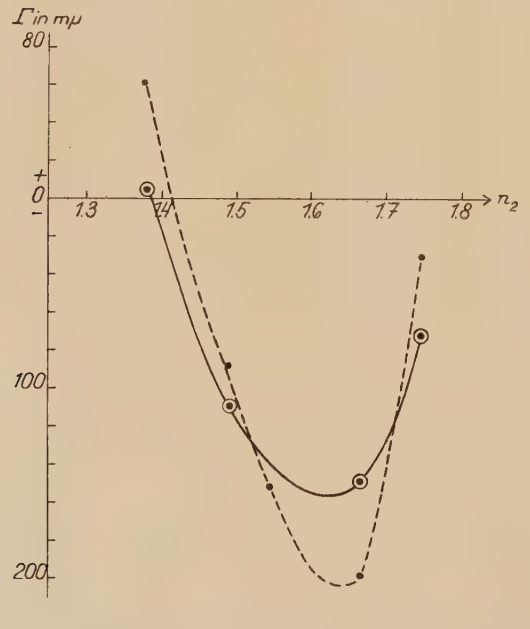


Fig. 4. Beziehung zwischen Stärke und Vorzeichen (+, —) der Doppelbrechung (Gangunterschied Γ in mμ) eines kollagenfreien Dentinschliffes und der Brechzahl (n_2) der durchtränkenden Flüssigkeit; die Kurve mit tieferem Fußpunkt bezieht sich auf eine dickere Schliffstelle. (Beobachtungen am ausgekochten Längsschliff eines Backzahnes von Felis domestica.)

Flüssigkeit ist gleich jener der Erdsalze (etwa 1.64). Die Kurve mit tieferem Fußpunkt gehört einer Schliffstelle mit größerem Gangunterschied der Eigendoppelbrechung an, also einer dickeren. Die Kurven (Fig. 4) schneiden die Abszisse bei 1,4 (Isotropie durch Kompensation von Form- und Eigendoppelbrechung), während der zweite Schnittpunkt mit der verwendeten stärkstbrechenden Flüssigkeit (Methylenjodid n_2 = 1,74) noch nicht zu erreichen war. Bemerkenswerterweise liegt der erste Schnittpunkt bei einer niedrigeren, der zu erwartende zweite bei einer höheren Brechzahl als beim Knochengewebe (s. o.), so daß die Kurve für Knochengewebe, in gleicher Weise aufgetragen, stärker durchgebogen wäre.

5. Organische Substanz in der verkalkten Kittmasse.

Verschiedene Beobachtungen beim Knochengewebe (W. J. Schmidt 1932/33) scheinen zu bekunden, daß außer den Fibrillenröhrchen noch submikroskopische Lücken in der anorganischen Grundmasse vorhanden sind, Spalten zwischen den Kristalliten, die in Richtung der Fibrillenröhrchen verlaufen, an der positiven Formdoppelbrechung mitwirken. Dafür spricht zunächst die Analogie mit dem Zahnschmelz, der kein Kollagen enthält und also keine Fibrillenröhrchen besitzt und doch vor der vollständigen Erhärtung Formdoppelbrechung darbietet, was zur Annahme von Spalten parallel der optischen Achse der Apatitkristallite nötigt und auf eine nach der optischen Achse gestreckte Form der Kristallite selbst hinweist[11]). Weiter aber ist in ausgekochten Knochenschliffen noch organische Substanz enthalten; denn, wenn man sie ausglühen will, erscheint im Beginn des Erhitzens ein gelblicher, alsbald verschwindender Anflug, der das Verbrennen organischer Substanz ankündet (W. J. Schmidt 1932/33, S. 220, Anm. 3); und anderseits hinterbleibt beim Entkalken ausgekochter Schliffe nach v. Ebner (1910, 317) ein organischer Rest, der sich schließlich in Säuren löst und also nicht Kollagen ist. Ich habe (W. J. Schmidt 1932/33, 232) diese organische Substanz als Osseomukoid und -albuminoid gedeutet, das, gleich den entsprechenden Stoffen des fibrillären Bindegewebes in der interfibrillären — beim Knochengewebe und Zahnbein verkalkten — Grundmasse seinen Platz hat.

Wenn aber die Kalkablagerung in der interfibrillären organischen Masse einsetzt, so wird diese — vermutlich unter Abnahme ihres Wassergehaltes — zwischen den Kristalliten zusammengedrängt, sei es, daß sie in submikroskopischen Anteilen von den Erdsalzen allseits ummauert wird, sei es, daß Erdsalze und organische Substanz in sich zusammenhängend bleiben und sich gegenseitig durchdringen. Für die erste Annahme würde sprechen, daß die interfibrilläre organische Substanz anscheinend durch Auskochen nicht entfernt werden kann (s. o.); mindestens im Beginn der Verkalkung aber dürfte die organische Substanz die Kristallite umhüllen; und anderseits müssen nach Abschluß der Verkalkung die Kristallite untereinander verbunden sein, da nach Auskochen und selbst nach anschließendem Ausglühen der Schliffe ein zusammenhängendes anorganisches Gerüst übrig bleibt. Während ich nun (W. J.

[11]) Vgl. betr. Zahnschmelz die zusammenfassende Darstellung von M. Harders-Steinhäuser, Kolloid-Z. **83**, 86 (1938).

Schmidt 1932/33, 232; 1934, 633) an ausgekochten Knochenschliffen auch nach der Erfüllung der Fibrillenröhrchen mit einem aufhellenden Medium an gewissen Stellen noch eine weitere Steigerung der negativen Eigendoppelbrechung (also Senkung von Formdoppelbrechung) eintreten sah, die wohl nur auf die Imbibition submikroskopischer Spalten in der Masse der Kristallite bezogen werden kann, liegen für das Zahnbein zur Zeit noch keine entsprechenden Beobachtungen vor. Die Annahme einer nach der optischen Achse gestreckten Form der Kristallite des Hydroxylapatits beim Dentin gründet sich also einstweilen auf die Analogie mit Zahnschmelz und Knochengewebe, und, wie später (II. Teil) darzulegen ist, auf das Vorkommen sphäritischer Kristallisation der Erdsalze im Zahnbein.

6. Feinbau des Zahnbeins.

Gemäß den optischen Befunden (s. S. 238) sind die Kristallite des Hydroxylapatits mit der optischen Achse parallel den kollagenen Fibrillen geordnet. Das Zustandekommen dieser Ordnung stellt man sich, wie ich bereits 1923/25 andeutete, später schärfer betont habe (W. J. Schmidt 1928a, 361 bis 362; 1928b, 906; 1932; 1932/33), am einfachsten so vor, daß die bei der Entwicklung des Zahnbeins und Knochengewebes zuerst gebildeten kollagenen Fibrillen die kristallin ausfallenden Erdsalze orientiert adsorbieren; ist es doch auch möglich, auskristallisierende Stoffe entkalkten Knochenschnitten orientiert einzulagern (Näheres bei W. J. Schmidt 1932/33). Der Adsorptionsvorgang dürfte von der Oberfläche der kollagenen Fibrillen aus unter Einhaltung der erst gegebenen Orientierung in die interfibrillären Räume fortschreiten; so wird die Ordnung der Kristallite auch in größerer Entfernung von den kollagenen Fibrillen ohne weiters verständlich. Oder aber man muß annehmen, daß zuvor die organische Substanz der Kittmasse (Ossemukoid u. dgl.) unter dem Einfluß der Fibrillen eine Ausrichtung erfährt, die ihrerseits die der Kristallite bestimmt.

Die Bildung der kollagenen Fibrillen ist auch heute noch ein strittiger Vorgang. Die einen lassen sie, wenigstens zunächst, im Protoplasma der Zellen (des fibrillären Bindegewebes, der „Fibroblasten") auftreten und gewissermaßen durch dessen Zerfall frei werden. Andere dagegen nehmen an, die Bildungszellen lieferten ein formloses Sekret, das sich erst außerhalb der Zelle fibrillär differenziert. Allgemein wird man sich die Entstehung tierischer Proteinfibrillen[12]) und also auch der kollagenen, so zu denken haben, daß die erforderlichen, aus der Nahrung stammenden Aminosäuren auf fermentativem Wege zur Kondensation gebracht werden; die so erzeugten Fadenmolekeln werden sogleich in bestimmter Weise angeordnet und bewirken eine entsprechende Orientierung des nachfolgend gelieferten Materials. Kondensations- und Ordnungsvorgang fallen also zeitlich zusammen. Die Orientierung der Proteinmolekeln bei den Odontoblasten parallel der abscheidenden Fläche hat ihr Gegenstück in der bei Kolloiden mit Fadenmolekeln weit verbreiteten Erscheinung, daß sie sich längs zu Grenzflächen stellen.

[12]) Vgl. W. J. Schmidt, Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe. Verh. Dtsch. zool. Ges. **1939**, 303—389.

Insbesondere bei der Entstehung des Zahnbeins besteht keine Veranlassung zu glauben, das Kollagen trete zuerst in Form einer kolloiden Lösung, also in feinbaulich ungeordnetem Zustande auf. Denn dem Dentin ist vom ersten Augenblick seines Daseins an Doppelbrechung eigen (und auch die Phenolreaktion), wie ich an heranwachsenden Zähnen feststellte. Wenn also nach weit verbreiteter Anschauung das Prädentin noch nicht fibrillär differenziert sein soll (s. S. 235), so kann das nur so verstanden werden, daß noch keine mikroskopisch nachweisbaren Fibrillen vorhanden sind; die Parallelisierung seiner Fadenmolekeln, welche das Wesen der Faserstruktur ausmacht, besitzt es aber schon.

Die im Vorstehenden erörterten feinbaulichen Beziehungen zwischen Kalk und organischer Substanz im Zahnbein (und Knochengewebe) sollen in Fig. 5 anschaulich erläutert werden: Als Dicke der Fibrillen wurde mit v. Ebner[13]) „höchstens 0,5 μ"

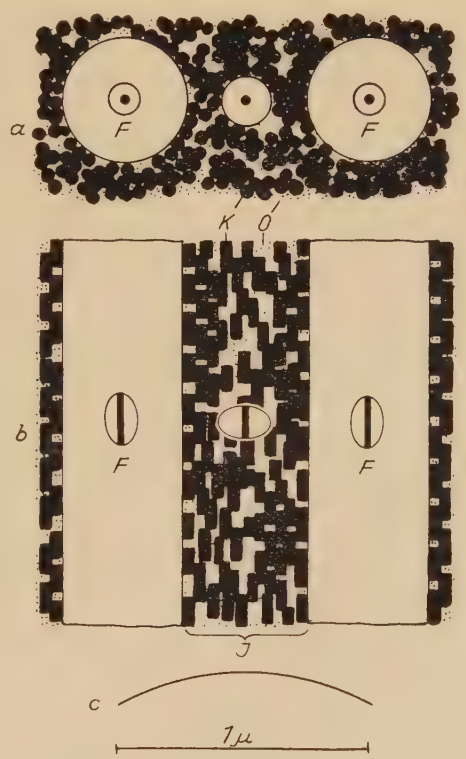


Fig. 5. Feinbauliche Beziehungen zwischen kollagenen Fibrillen (F) und interfibrillärer Kittmasse (I) im Zahnbein, Maßstab 33000:1. a Dentin mit quer-, b mit längsgetroffenen Fibrillen; c ein Abschnitt vom Umkreis eines Zahnbeinkanälchens zum Größenvergleich; K Kristallite des Hydroxylapatits, O organische Anteile der Kittmasse. Die Doppelbrechung von Fibrillen und Kittmasse ist in a und b mit Indexflächen angegeben; die ausgezogene Achse der Indexellipse bzw. der Punkt im Indexkreis kennzeichnet die optische Achse.

[13]) A. Koelliker's Handbuch der Gewebelehre des Menschen, Bd. III von V. v. Ebner (Leipzig 1902).

angesetzt, als durchschnittliche Weite der Kanälchen (Fig. 5c) 2 μ, als mittlere Größe der Kristallite der Erdsalze gemäß den auf S. 239 gemachten Angaben 10^{-5} cm = 0,1 μ. Der Maßstab ist 33000 : 1. Teilfigur a stellt einen Schnitt senkrecht zu den Fibrillen (F), b einen Schnitt parallel dazu dar; c gibt zum Größenvergleich einen Ausschnitt vom Lumen eines Zahnbeinkanälchens wieder. Die Kristallite (K) sind gemäß dem oben Gesagten miteinander verbacken dargestellt und umschließen Reste von organischer Substanz (Ossemukoid u. dgl.) mit O bezeichnet. Die Optik von Fibrillen und Kristalliten wurde durch Indexflächen gekennzeichnet.

Abschließend mag noch erwähnt werden, daß am Zahnbein grundsätzlich alle jene optischen Versuche angestellt werden können, die beim Knochengewebe möglich sind (vgl. W. J. Schmidt 1932/33; 1934, 636—637), so dichroitische Färbung der kollagenen Fibrillen mit Gold oder der anorganischen Grundmasse mit Kongorot und Trypanblau oder Einlagerung doppelbrechender Stoffe wie Wachs und Stearin in kollagenfreie Schliffe. A. Keil (1939/b) hat Silberdichroismus bei menschlichen Zähnen beobachtet, die zwecks lokaler Kariesbehandlung mit Höllensteinlösung versorgt worden waren. An Längsschliffen durch den Eckzahn vom Nilpferd habe ich dichroitische Goldfärbung (Einlegen der Schliffe in Goldchloridlösung, nach dem Trocknen Räuchern mit Hydrazinhydrat) ausgeführt, was bei Benutzung eines Nicols die Schichten mit verschiedenem Faserverlauf deutlich hervortreten ließ. Vielleicht darf man von einer planmäßigen Anwendung aller dieser Verfahren auf das Zahnbein noch ein weiteres Eindringen in seinen Feinbau erwarten.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Krause, A., **Die Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyd-„Ferments" durch Spuren $Cu(OH)_2$.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 637, 1939.)

Bei der Oxydation von HCOOH mit H_2O_2 wirkt $Cu(OH)_2$ schon im Verhältnis 1 Cu : 10^5 Fe aktivierend auf die „Fermentwirkung" des $Fe(OH)_3$. $Cu(OH)_2$ ist hier nur Promotor, nicht allein wirksam. Es geht intermediär in Cu(II)-Peroxyd über. R. E. Lg.

Ipatieff, V. N., B. B. Corson und J. D. Kurbatov-Riverside, Ill. Oil Prod. Co., **Hydrierende Katalysatoren aus Gemischen von Kupfer und Chromoxyd.** (J. physic. Chem. **44**, 670, 1940.)

Jeder der Stoffe allein vermag Benzol oder Isopentan nicht zu hydrieren. Bei Mischungen von 95 Teilen metallischen Kupfers und 5 Teilen Chromoxyd ist dagegen ein Maximum der Aktivität vorhanden. R. E. Lg.

Higuti, J., **Untersuchungen über die Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Titan-Gel. VII.** (Bull. Inst. physic. chem. Res. **19**, 951, 1940.)

Es läßt sich deutlich unterscheiden die bei niederen Drucken zuerst auftretende Adsorption an der Oberfläche und die dann bei höheren Drucken erfolgende Kondensation in den Poren des Gels. R.E.Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Perucca, E.-Torino, **Untersuchungen über dünne Metallschichten. II.** (Cim. [N. S.] **15**, 365, 1938.)

Untersuchungen an sehr dünnen Schichten von Einkristallen werden verlangt, ehe Aussagen gemacht werden über die Bedeutung der freien Weglänge der Leitungselektronen oder deren Anzahl in Beziehung zur Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke. Denn die Korntheorie der Leitfähigkeit dünner Metallschichten wird gestützt durch die Beobachtungen über den großen Einfluß der bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelten dünnen Au-Schichten auf deren Leitfähigkeit. R. E. Lg.

Vollrath, R. E.-Pasadena, Inst. f. Technol., **Durchsichtige Aluminiumoxydfilme.** (J. physic. Chem. **44**, 401, 1940.)

Die von E. H. Hauser hergestellten Filme lassen sich in 5 μ Dicke auch erhalten durch anodische Oxydation von Al durch 3proz. Oxalsäure bei einer Stromdichte von 2 mA/qcm. Sie sind vom Metall leicht abhebbar. R. E. Lg.

Stephenson, G. H., **Ein elektrisches Meßverfahren der Dicke von Zellulosefilmen mit besonderer Berücksichtigung des Heißlackierens.** (J. sci. Instruments **16**, 837, 1939.)

Eine mit der Lackschicht versehene Metallplatte wird als die eine Elektrode benutzt. Die zweite wird als Metallplatte lose auf die Lackschicht gelegt. R. E. Lg.

Avsec, D., **Über ein Verfahren der Reinigung von Schmierölen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 830, 1939.)

Auf einer Glasplatte befindet sich eine 0,3 mm dicke, 10 cm seitlich ausgebreitete Schicht eines Schmieröls, das durch Gehalt an gefärbten Suspensionen undurchsichtig ist. In der Mitte über dem Kreis wird eine Spitzenelektrode von 50 kV Spannung angebracht. In der Ölschicht treten zellenähnliche Wirbel auf. In jedem Wirbel wandert das Suspendierte zum Rand, so daß die Mitte der Zelle durchsichtig wird. Durch eine Abänderung des Verfahrens kommt man zu einer etwas umständlichen Befreiung des Öls von der Suspension. R. E. Lg.

Taboury, F. J., **Polarographische Untersuchung von polierten, unangreifbaren Elektroden.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 887, 1939.)

Man erhält hierbei die gleichen Resultate wie mit Hg-Tropfelektroden, wenn man als Kathode ein poliertes, als Anode ein unpoliertes Pt-Blech benutzt. Das wird auf den Beilby-Effekt der Politur zurückgeführt: Die Oberfläche der Kathode ist amorph, einer Flüssigkeit ähnlich. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Kruyt, H. R., N. Meilink und H. M. R. Hintzer-Utrecht, **Das Cerihydroxydsol.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 676, 1940.)

Ceriammoniumnitrat-Lösung wird durch eine dicke Cellophan-Membran gegen Säuren von p_H 4 dialysiert, da bei Dialyse gegen Wasser zu leicht eine Gallertbildung einträte. Ein Teil Ceronitrat bleibt im Sol und veranlaßt dessen höheren osmotischen Druck und Leitfähigkeit. R. E. Lg.

Baker, A., und F. L. Usher-Leeds, **Keim-Gold-Sole. II.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 385, 1940.)

Man kann Sole von metallischem Au durch Reduktion von Au-Salzen mit Phosphor erhalten. Unter gewissen Bedingungen entsteht zuerst Auriphosphid. Bei dessen Reduktion kann zunächst die Kristallform der Vorstufe erhalten bleiben. R. E. Lg.

Pauling, L., und C. Niemann, **Die Struktur der Proteine.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 1860, 1939.)

Nicht nur die Röntgendiagramme sprechen gegen die Zyklol-Theorie von Wrinch, sondern auch die Berechnung, daß die Stabilität der Proteine wesentlich kleiner sein würde als bei Annahme der Polypeptidketten. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Kocsis, E. A., und A. Bakos-Szeged, Chem. Inst., **Kapillaranalytische Studien.** (Acta Chem. Min. Physica **7**, 132, 1939.)

Bei der kapillaranalytischen Untersuchung von Farbstoffen auf Verunreinigungen ist sehr auf Konstanthaltung der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur zu achten. Eine Abbildung zeigt, wie durch einmaliges Öffnen des Gefäßes eine Verdopplung der Bänder entstehen kann.

Verunreinigungen des Filtrierpapiers geben ein Band, das sich ähnlich verhält wie das durch Stärke und Dextrin erzeugte. R. E. Lg.

Wiedmann, G., und G. Freyer-Dresden, Röntgenlab. T. H., **Verschiedene Methoden zur experimentellen Größenbestimmung kleinster Teilchen mit Röntgenstrahlen.** (Fortschr. Röntgenstr. **61**, 119, 1940.)

Untersuchungen an Ag, Au und MgO bestätigen, daß die Formel von Scherrer nur Gültigkeit hat bei stark absorbierenden Teilchen. Bessere Resultate ergibt die Methode von Brill (1929) mit dem Bleiglaskern. Für die Brill'sche Methode mit Hohlröhrchen mußte eine neue Formel aufgestellt werden. Um die Verschiedenheit der Absorption im Präparat zu beheben, wird die Substanz in Folienform durchstrahlt.

Als Nachteil der Ultramikroskopie, Ultrafiltration, Dialyse und wahrscheinlich auch der Elektronenmikroskopie wird die Unmöglichkeit der Unterscheidung von Primär- und Sekundärteilchen genannt.

[In jenen Fällen, in welchen damit zu rechnen ist, daß die Stabilität eines Sekundärteilchens durch einzelne Gitterbrücken zwischen den Primärteilchen bedingt ist, kann die Unterscheidung zwischen beiden erschwert werden. Denn das Sekundärteilchen kann dann als ein Kristallit mit sehr vielen Lockerstellen aufgefaßt werden. Alle Übergänge zwischen Primär- und Sekundärteilchen sind da möglich. Ref.] R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Wurm, A.-Würzburg, **Streifzüge eines Geologen durch Ecuador.** (Natur Volk **70**, 393, 1940.)

Vom tätigen Vulkan Cotopaxi. „Schlammfluten entstehen dadurch, daß Lavaströme aus dem Gipfelkrater austreten, den Eismantel herabfließen und in kurzer Zeit riesige Eismassen zum Abschmelzen bringen. In diesen Schlammfluten werden haushohe Gesteinsstücke wie Gummibälle verfrachtet und weithin über das Gelände verstreut." R. E. Lg.

Sullivan, J. D., und R. P. Graham-Columbus, Ohio, Battelle Mem. Inst., **Wirkung der austauschbaren Basen auf die Torsionseigenschaften von Tonen.** (J. Amer. ceram. Soc. **23**, 39, 1940.)

Die Mizelle des Tons besteht aus I einem Kern mit II basischen oder sauren Atomgruppen (+- oder —-Ladung) an seiner Oberfläche. Eine Atmosphäre III von adsorbierten oder freien Ionen umgibt dieses und bringt die Mizelle ins Gleichgewicht mit der umgebenden (intermizellaren) Lösung IV. — Je nach der Stärke von III wird das osmotisch aufgesaugte Wasser in einer Lage von verschiedener Dicke und Viskosität festgehalten.

Die Hydratation der einwertigen Kationen fällt in der Reihe Li^+ bis Cs^+. Bei ihrer großen Wasserhülle haben Li^+ und Na^+ Schwierigkeit, an die Teilchen heranzukommen. Bei K^+ ist das leichter, und es wird festergehalten. Im koagulierten Zustand ist die Wasserhülle dünner, so daß die Teilchen sich gegenseitig anziehen können. R. E. Lg.

Jänecke, E.-Heidelberg, **Neues über die Entstehung der Planeten.** (Naturwiss. **28**, 473, 1940.)

Ein „roter Riese" schrumpfte unter ständiger Temperatursteigerung zur gelbweißen Sonne (und diese wird durch Ausstrahlung zum kühlen „roten Zwerg" werden). Zu unbekannter Zeit während dieses Schrumpfungsvorganges sonderten sich zuerst die Gasmassen der äußeren Planeten ab. Bei deren verhältnismäßig rascher Abkühlung trat Ni und Fe gleich in staubförmiger fester Form auf. Bei inneren Planeten bildeten sich unter dem Einfluß der Sonnennähe bei höherer Temperatur zuerst Flüssigkeitstropfen. Eine Mischung beider Bildungsarten, d. h. die Entstehung eines schwerer beweglichen „Breies" aus festen und flüssigen Teilchen im Gase ist bei den Planetoiden anzunehmen. Der Bildungsgang der Trabanten ist dem der Planeten ähnlich. Beim Saturn hat sich ein Gürtel aus Staub erhalten, der nicht zum Trabanten wurde.

[Im werdenden Sonnensystem herrscht ein außerordentlich großes Dichtegefälle von innen nach außen. Noch größer ist das Temperaturgefälle. Jänecke schätzt dieses im Innern weißer Fixsterne von 30 Millionen ° C auf 9000 ° C an der Oberfläche. Unter diesen Umständen ist in hohem Maß zu rechnen mit der Ausbildung eines Uri-Lloyd-Phänomens, das Kolloid-Z. **45**, 112, 1928 beschrieben wurde. Ref.] R. E. Lg.

Eitel, W.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Silikatchemie, **Die hydrothermische Aufnahme des Wassers in den Silikaten, besonders in Gläsern.** (Glastechn. Ber. **18**, 182, 1940.)

C. Barus (1891) hatte „Wassergläser" durch Behandlung von feingepulvertem Glas mit Wasser unter Druck erhalten. An der Luft erhitzt geben sie ihr Wasser ab unter Entstehung von bimssteinartigen

porösen Massen. Die Wandungen sind so dünn, daß sie oft Interferenzfarben zeigen.

Aus einer Lösung von Kobaltnitrat wird hierbei fast nur Wasser aufgenommen. Das Glas verhält sich ähnlich wie eine halbdurchlässige Membran.

Die natürlichen „Perlite" mit bis zu 10 Proz. Wasser enthalten davon nur einen Teil als Wasserlösung. Der größte Teil ist als freies Wasser vorhanden. Durch diese Entmischung entstehen starke innere Spannungen. Dadurch tritt die perlitische Struktur als typische Brucherscheinung ein.

R. E. Lg.

Neuhaus, A.-Darmstadt, **Über die Erzführung des Kupfermergels der Haaseler und der Gröditzer Mulde in Schlesien.** (Z. angew. Mineral. **2**, 304, 1940.)

Die Erzlager sind syngenetisch-sedimentär, mit Pyrit, Bornit, Kupferglanz, Zinkblende und Bleiglanz in feinster Verteilung (Speise) als primärer Erzgeneration. Diese Absätze erfolgten sukzessive aus der gleichen wässerigen Phase. Nachher Sammel- und Rekristallisation sowie Oxydationen.

Während die Haupterze rein anorganisch durch H_2S-Fällung im Faulschlamm entstanden sein dürften, werden Kieskügelchen von meist 7—12 μ Durchmesser im Sinne von H. Schneiderhöhn (1923) als vererzte Bakterien angesprochen. Sie sind zusammengesetzt aus Einzelkügelchen von 1—3 μ. Zuweilen findet man Formen, die an Bakterien erinnern, die in Teilung begriffen sind. Primär vererzt wurden sie durch Pyrit. Ihre Menge steigt gewöhnlich mit dem Bitumengehalt der Umgebung. Daß sie nach K. Schlossmacher (1923), F. Schwacke (1935) und Ramdohr (1936) als konkretionäre Bildungen aus einem Sulfidgel entstanden seien, wird deshalb für wenig wahrscheinlich gehalten, weil solche Formen so außerordentlich oft in gleicher Art in verschiedenen Erzlagern auftreten.

Getreue Abbilder der Bakterien liegen wohl nicht vor. Mit Schneiderhöhn wird angenommen, daß die eigentlichen Kristallisationspunkte die S-Tröpfchen der Bakterien seien. Da rezente S-Bakterien oft sehr viele S-Tröpfchen in sich bergen, dürfte das auch bei den Bakterien des Zechsteinmeeres so gewesen sein. Das langsame Diffundieren der Metallösungen durch die Bakterienmembran hat dazu beigetragen, daß einigermaßen wenigstens die ursprüngliche Form des Bakteriums erhalten blieb. R. E. Lg.

Kaufmann, W.-Zwickau, **Ursache, Wirkung und Verhütung von Ausblühungen.** (Ziegelwelt **71**, 165, 1940.)

Chloride und Nitrate werden beim Brennen der Ziegel verdampft, Sulfate dagegen nicht. Letztere erhalten durch ihren wechselnden Wassergehalt die bekannte Sprengwirkung. Durch Verfärbungen können auswitternde Vanadinverbindungen störend wirken, die gar nicht so selten sind. — Bei Ausführung des Mauerwerks bringt der Gips des Zements eine Sulfaterhöhung. Viel Auswitterndes stammt natürlich aus dem Untergrund. Deshalb unten wenig poröse Steine und dichter Mörtel. R. E. Lg.

Götte, H.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Chemie, **Das Verhalten des Eisen(III)-hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II.** (Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 216, 1940.)

Durch Vorhandensein von SiO_2 in dem zur Fällung verwandten Ammoniak lagert sich diese adsorptiv an das $Fe(OH)_3$. Dieses (und nicht die Fällungsgeschwindigkeit) veranlaßt, daß beim Erhitzen das Verglimmen erst bei höherer Temperatur erfolgt, und daß danach keine Teilchenvergrößerung mehr eintritt. Das Emaniervermögen wird dadurch herabgesetzt. — Nicht nur mitgefällte, sondern dem Gel nachträglich angebotene SiO_2 wirkt auch in gleichem Sinne.

Grundsätzlich anders sind die Vorgänge beim Erhitzen von SiO_2-freien Eisenoxyden in Wasser oder Wasserdampf. (Ähnlich verhält sich Thoriumhydroxyd.) Vielleicht ist hier die Erklärung im Auftauen einer Fehlordnung anzunehmen, wie sie S. Flügge und K. E. Zimens (Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 179, 1939) dargelegt haben. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Schropp, W., und B. Arenz, **Über die Wirkung einiger Spurenelemente, insbesondere des Bors, auf das Wachstum verschiedener Baumwollsorten.** (Phytopathol. Z. **12**, 366, 1939.)

Über die Wirkung von Cu und Zn ist keine Klarheit erreicht worden, bei Mn-Mangel Chlorose nachgewiesen, bei B-Mangel eine Quellung der Plasmakolloide nebst infolge Kohlenhydratmangel eintretender NH_3-Vergiftung; die Bormangelschäden werden durch die im Chilesalpeter enthaltene Menge bereits ausgeglichen. —r.

Schmitt, F., und H. Lossie-Göttingen, Med. Klin., **Beeinflussung des Mineralhaushaltes und Bleispiegels bei akuter und chronischer Bleivergiftung durch Natriumthiosulfat.** (Dtsch. Arch. klin. Med. **184**, 405, 1939.)

Ein Teil der Bleiwirkung besteht darin, daß es als Phosphat auf der Oberfläche der Erythrozyten abgelagert wird. Anscheinend wird dadurch die Permeabilität für gewisse Ionen beeinflußt. Denn man findet beim „Bleistrom" eine Verminderung des Cl-Gehaltes der Erythrozyten. Bei der günstigen Wirkung des Thiosulfats wird der Oberflächenbelag des Pb beseitigt und der Cl-Gehalt der Erythrozyten steigt an. R. E. Lg.

Frühbrodt, E., und H. Ruska-Berlin, Charité und Siemens A. G., **Untersuchungen über Bakterienstrukturen, unter besonderer Berücksichtigung der Bakterienmembran und der Kapsel.** (Arch. Mikrobiol. **11**, 137, 1940.)

Untersuchungen mit dem Siemens'schen Elektronenmikroskop stützen die Annahme von K. Pietschmann und A. Rippel (1932), daß die kernähnlichen Nukleoide durch Entmischung eines Entoplasmas entstehen können, das eine Mischung von (thymonukleinhaltigen) Kernsubstanzen diffus verteilt im Sinne von E. Zettnow (1897) enthalten hatte.

Besonders gut ist bei Milzbrand eine Membran nachweisbar. Nach der Sporenreife tritt die Spore durch eine polare Lücke in der Membran aus der Zelle heraus. Kapseln sind hier nicht nachweisbar. Wo sie auftritt, ist sie ein Ausscheidungsprodukt der Bakterie und keine Aufquellung der äußeren Schicht.

R. E. Lg.

Pfankuch, E., und G. A. Kausche-Dahlem, Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtsch., **Isolierung und übermikroskopische Abbildung eines Bakteriophagen.** (Naturwiss. **28**, 46, 1940.)

Aus bakterienfrei filtriertem Phagenlysat wurde das P-haltige Protein auf Aluminiumoxyd C_γ wiederholt adsorbiert und eluiert. Bei der ungereinigten Phagenlösung blieb die Wirksamkeit noch gerade erhalten, wenn bis zu einem Eiweißgehalt von

$2 \cdot 10^{-12}$ g verdünnt wurde. Bei dem durch Adsorption gereinigten sind es 1 bis $3 \cdot 10^{-16}$ g. Sollte in letzteren nur ein einziges Molekül Phagenprotein enthalten sein, so hätte es ein Molekulargewicht von 100 Millionen und bei Kugelform einen Durchmesser von 60 mμ.

Bei der Untersuchung mit dem Siemens'schen Elektronenmikroskop zeigen sich im verdünnten reinen Präparat tatsächlich kugelförmige Teilchen von 40 bis 80 mμ Durchmesser. Bei höheren Konzentrationen sind die Teilchen größer und wechseln untereinander mehr in der Größe.

Bei längerer Elektronenbestrahlung wird die Struktur zu Hohlkugeln entstellt. R. E. Lg.

Küster, E.-Gießen, Bot. Inst., **Über vitale Aufnahme saurer Farbstoffe in Pflanzenzellen.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 153, 1940.)

R. Collander (1937) bezeichnet ebenso wie Overton (1899) die Aufnahme von Fuchsinsulfosäure in die Pflanzenzelle als eine adenoide, d. h. durch aktive Mitwirkung der Zelle mitbewirkte. Auf Grund seiner Versuche an Sporangiumträgern der Mukorazeen sagt Küster: „Ich kann mich weder auf diese Beobachtungen hin noch vor anderen mit lipoidunlöslichen Farbstoffen erzielten Vitalfärbungen dazu entschließen, von einer anedoiden Farbstoffaufnahme zu sprechen, weil durch die Annahme dieser Bezeichnung die Meinung zum Ausdruck gebracht scheinen könnte, daß es keine leblosen Membranen geben könne, die hinsichtlich ihrer Permeabilität dasselbe zu leisten vermöchten. Auch fürchte ich die Schwierigkeiten einer Unterscheidung zwischen physikalischer und anedoider Permeation einem Objekt gegenüber, das — wie das lebende Protoplasma — vielleicht niemals irgendeinen Permeationsvorgang ohne aktive Mitarbeit sich vollziehen läßt, gleichviel ob diese den Import der außen dargebotenen Stoffe fördert oder hemmt." R. E. Lg.

Butt, H. R., und A. Keys-Rochester, Minn., Div. of Biochem., **Osmometrische Studie über Gummiarabikumlösungen, die für intravenöse Injektionen benutzt werden.** (J. physic. Chem. **42**, 21, 1938.)

Die im Schrifttum hierüber gemachten Angaben sind sehr verschieden. Pfeffer (1877) und Gasser (1919) hatten für die 6proz. Lösung 275 mm Hg angegeben. Die niedrigste Zahl, die dem entgegensteht, ist 8,8 von Dodds (1934). Vergleichbar sind all die Zahlen deshalb nicht, weil der eine bei Abwesenheit von NaCl, der andere bei solchem Zusatz arbeitete. Zu berücksichtigen ist auch die bekannte Tatsache, daß das Na-Salz des Gummis einen höheren k. o. D. gibt als das Ca-Salz, ferner daß die Polymerisation dieses Gemisches von Galaktose und Arabinose verschieden hoch ausfällt, und daß sich damit die Teilchengröße ändert. Manchmal ist irrtümlicherweise angenommen worden, daß eiweißdichte Membranen auch diesen Gummi zurückhielten. Die für den Gummi benutzten Membranen müssen dichter sein.

Es wird vermutet, daß eine Mischung vorliegt von Teilchen von vielleicht unter 2000 und über einigen 100000. Bisher unerklärbar, aber für die praktische Anwendung wichtig ist die Tatsache, daß der Gummi eine vorher durchlässige Membran nicht mehr passiert, wenn ihm menschliches Serum zugefügt war.

Mit der geeigneten Membran geprüft, hat die 6proz. Gummilösung den gleichen k. o. D. (18 mm Hg) wie die normalen Kolloide des Plasmas.

Bei 4 Menschen mit Lebererkrankungen wurde durch die Zufuhr der k. o. D. des Blutes erhöht, ohne daß sich eine Änderung im Verhältnis von Globulin zu Albumin gezeigt hätte. Nach einigen Tagen verschwand die Erhöhung. R. E. Lg.

Ruska, H., und C. Wolpers-Berlin, Charité, I. Med. Klin., **Zur Struktur des Liquorfibrins.** (Klin. Wschr. **19**, 695, 1940.)

Die Gerinnung des Fibrins im „Spinnwebgerinsel" bei tuberkulöser Meningitis erfolgt sehr viel langsamer als die des Blutes. Wahrscheinlich ist es auf die bessere Ordnungsmöglichkeit zurückzuführen, daß die Fäden sich bei ersterem nicht nur parallel ihrer Längsseite aneinanderlagern, sondern daß jeder Faden bei der elektronenmikroskopischen Vergrößerung eine regelmäßige Querstreifung von dichteren und weniger dichten Schichten erkennen läßt, die der viel gröberen Querstreifung des Muskels vergleichbar ist. R. E. Lg.

Fuhs, H.-Wien, Univ.-Hautklinik, **Der Hautfarbstoff.** (Med. Klin. **1940**, Nr. 11.)

Sieht man ab von den siderogenen (ursprünglich aus Hämoglobin), so spielen die melaninartigen Stoffe die Hauptrolle. Beim Weißen liegen sie in tieferen Hautlagen als beim Schwarzen. Die Fähigkeit der Epidermis zu ihrer Herstellung ist nach langen Bezweiflungen jetzt erwiesen. Ob zur Oxydation der farblosen Vorstufe Oxydasen notwendig sind, ist noch nicht zweifellos bewiesen. Von den Bildungsstätten kann das Pigment nicht nur in äußere, sondern auch in tiefer liegende Schichten gebracht werden. Phagozytose spielt dabei eine wesentliche Rolle. R. E. Lg.

Benetato, Gr., R. Oprean und N. Munteanu-Cluj, Inst. de Fiziologie, **Einfluß des Alters und gewisser Hormone auf den kolloiden Zustand der Gewebsproteine.** (J. Physiol. et Path. gén. **37**, 110, 1939.)

Bestätigung der Angabe von H. Deuticke (1930), daß die Löslichkeit der Gewebeproteine mit dem Altern des Tiers nachläßt. — Auch beim neugeborenen Tier wird eine verminderte Löslichkeit gefunden. In gleicher Weise wirkt eine Nebennieren-Entfernung. Gaben des Hormons der Nebennierenrinde bringen erhöhte Löslichkeit. R. E. Lg.

Pirson, A.-Dahlem, **Über die Wirkung von Alkaliionen auf Wachstum und Stoffwechsel von Chlorella.** Planta **29**, 231, 1939.)

Bei der Erholung der Assimilation von K-Mangelkulturen durch Zusatz von K^+ sind 2 Phasen zu unterscheiden: bei der primären (direkten) Anregung des Vorganges kann K durch Rb vollwertig, durch Ca weniger gut ersetzt werden; bei der sekundären Steigerung (indirekt über Zell- und Chlorophyllvermehrung) ist das Rb^+ dem K^+ unterlegen und ruft das Cs^+ nach anfänglichem Anstieg eine konzentrationsabhängige Hemmung hervor. [Zellteilung und Chlorophyllbildung werden durch Rb^+ im Vergleich zum K^+ verzögert, durch Cs^+ gar nicht mehr angeregt.] Die gesteigerte Atmung der Mangelkulturen wird durch K^+, Rb^+ und Cs^+ herabgesetzt, durch Na^+ und Li^+ nicht beeinflußt. Die sekundäre Reaktion der Ionen ist sicher komplexer Natur und schwer eindeutig zu bestimmen. — Weitere Versuche betreffen die Ersetzbarkeit der Ionen hinsichtlich der Gesamtentwicklung und der Atmung des Objekts. Ferner werden die Ergebnisse nach dem Wesen der Kalimangelerscheinungen hin zu analysieren versucht.

—r.

Eibl, K.-Wien, **Lipophanerose der Plastiden von Spirogyra durch K-Oleat und andere Seifen.** (Protoplasma **34**, 343, 1940.)

Durch die angegebenen Konzentrationen oder durch konzentrierte Schmierseifelösungen werden vor allem an den Chloroplasten als Fett nachweisbare Tröpfchen entmischt, die bei Überführung in Normalkulturen reversibel sind und vielleicht zur Analyse des leptonischen Lamellenaufbaues der Plastiden beizutragen vermögen. —r.

Pfeiffer, Hans H.-Bremen, **Rheologische, polarisationsoptische und beugungspolarisatorische Untersuchungen an Protoplasmatropfen und einigen Modellsubstanzen.** (Protoplasma **34**, 347, 1940.)

Die Versuche mit Chara, Phycomyces und Vaucheria bestätigen frühere Befunde einer Strukturviskosität fließenden Protoplasmas und seiner polarisationsoptischen Aufhellung negativ zur Fließrichtung; die optische Anisotropie wird ferner durch das beugungspolarisatorische (Doppelbeugungs-) Verhalten der Objekte bestätigt. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Beeinflussung der Giftresistenz der Hefezellen durch Strahlen des Sonnenspektrums.** (Protoplasma **34**, 353, 1940.)

Nach erfolgter Sonnenbestrahlung werden die Hefesuspensionen verdünntem Äthylalkohol ausgesetzt und auf ihre Resistenz gegen Vergiftung untersucht. Die Wirksamkeit der sichtbaren Strahlen auf die Resistenz wächst von 5400 Å an sehr schnell mit abnehmender Wellenlänge (die dabei geschädigten [farbigen] Oxydationsfermente sollen beim Aufbau der Vitaidmolekeln beteiligt oder Sensibilisatoren sein). Durch UV-Strahlen wird die Resistenz zu Anfang (maximal innerhalb 2 Min.) erhöht, dann aber erniedrigt; die Wirksamkeit nimmt hier unterhalb 3000 Å besonders zu. (Aus der Ähnlichkeit der Aktivitätskurve unterhalb 3600 Å mit jener der Strahlenabsorption der Eiweiße ist auf eine chemische Veränderung der Eiweißgruppe im Vitaidmolekül in diesem Bereich zu schließen, aus Unterschieden im Kurvenverlauf zwischen 3600 und 3900 Å auf die Mitwirkung auch anderer Stoffe an der Resistenzzunahme, wahrscheinlich der Lipoide.) —r.

Umrath, K.-Graz, **Über die Art der elektrischen Polarisierbarkeit und der elektrischen Erregbarkeit bei Nitella.** (Protoplasma **34**, 469, 1940.)

Die Analyse des zeitlichen Verlaufes des Verschwindens der Polarisation am Plasmalemmapotential zweier Nitella-Arten ergibt bei Stromöffnung im Falle der Durchströmung von innen nach außen an der Polarisation und damit wohl auch am normalen Plasmalemmapotential die Beteiligung einer kondensatorartigen Komponente neben im zeitlichen Verlauf widerstandsunabhängigen Komponenten; erstere ist offenbar durch die Impermeabilität (bzw. geringe Permeabilität) des Plasmalemma für viele Ionen bedingt, letztere sind es vielleicht durch polare grenzflächenaktive, im Plasmalemma orientiert eingelagerte Molekeln. Vielleicht infolge ihres Verschwindens oder ihrer Umordnung während des Aktionsstromes kommt es zu stark verringertem Plasmalemmawiderstand; die nach dem Aktionsstrom stark zunehmenden widerstandsunabhängigen Komponenten der Polarisation haben wohl das normale Plasmalemmapotential wieder aufzubauen. Daß die starke Erhöhung des Plasmalemmapotentials bei anodischer Polarisation schließlich zu sehr kleinen Aktionsströmen führt, wird damit gedeutet, daß dabei physiologisch wichtige, grenzflächenaktive Molekeln nur einen sehr kleinen Teil an der Gesamtpolarisation bilden. Für die Auslösung elektrischer Erregung kommen nach den Versuchen keine kondensatorartigen Vorgänge, sondern nur solche mit widerstandsunabhängiger Relaxationszeit in Betracht. —r.

Hanson, E. A., **Einige Eigenschaften des Chlorophylls in Beziehung zu seiner biologischen Funktion.** (Recueil Trav. bot. Néerl. **36**, 180, 1939.)

Der erste Teil handelt vom Verhalten monomolekularer Filme von Chlorophyll und seinen Derivaten. Die Spreizbarkeit des Farbstoffes auf wässerigen Pufferlösungen setzt einen hydrophilen Pol im Molekül voraus. Aus der p_H-Abhängigkeit der von einem Molekül im dichtgepackten Zustande beanspruchten Fläche wie aus der Kompressibilität des Filmes und aus der zu seiner Zerstörung aufzuwendenden Schubkraft, aber auch aus dem Potential der durch den aufliegenden Film veränderten elektrischen Doppelschicht der wässerigen Oberfläche folgt eine Zunahme der Hydratation des Chlorophylls mit abnehmender C_H. Die Wasseraffinität der Chlorophyllmoleküle hat ihren Sitz im Zyklopentanolring, wie das Verhalten monomolekularer Schichten des allomerisierten Farbstoffes beweist; das zentrale Metallatom aktiviert stark die Hydratationskapazität des hydrophilen Pols. Röntgenometrisch werden am kristallisierten Äthylchlorophyllid die Größen 3,87:15,48:15,62 Å gefunden. Im monomolekularen Film, dessen Dicke 12,8 Å beträgt, bilden die Moleküle mit der Wasseroberfläche einen Winkel von 55°; das Spreitungsareal eines Moleküls mißt 62,6 Å. — Im theoretischen Teile wird, wie von Frey-Wyssling, der Wechsel monomolekularer Protein-, Chlorophyll- und Lipoidschichten angenommen. Die photosynthetische Einheit soll auf je 1 Globinmolekül (M_g 68000, Durchmesser 46—47 Å) 4 Pigmentmoleküle enthalten [also wie bei Hämoglobinen, Svedberg's Erythrokruorinen und andern Chromoproteinen der Tetrapyrrolreihe, obgleich im kristallisierten Material die senkrecht zu den monomolekularen Schichten zu erwartenden vierzähligen Drehachsen nicht bekannt sind, Verf. beim Äthylchlorophyllid vielmehr nur 3zählige gefunden hat; vgl. Proc. Akad. Amsterdam **40**, 281, 1937]; dieser Komplex muß CO_2 und H_2O binden können. —r.

Herčík, F.-Brünn, **Über die Wirkung der α-Strahlen auf die Zelle, mit besonderer Berücksichtigung der Kernreaktion.** (Strahlenther. **64**, 655, 1939.)

α-Bestrahlungen rufen an Epidermiszellen von Allium Kernzerfall und durch Erythrosin nachweisbare Schädigungen des Zytoplasmas hervor. Im Mittel durch 3 Treffer wird eine Zelle vernichtet. Die Halbwertsdosis ($5{,}1 \cdot 10^5$ r oder $34 \cdot 10^7$ a·qmm) ist recht hoch, der Empfindlichkeitsbereich (wahrscheinlich im Kern) sehr klein. (Vgl. über die Eignung des Objekts bei β-, γ-, Röntgen- und UV-Bestrahlung ebd. **67**, 251, 1940.) —r.

Ludwig, F., und J. v. Ries, **Wie wird das Zellwachstum durch Hormone, Vitamine, durch Licht, d'Arsonvalisation, Kurzwellen und Röntgenstrahlen beeinflußt?** (Strahlenther. **67**, 507, 1940.)

Das Wachstum (vorgequollene Weizenkörner) wird gefördert durch Pituitrin, gehemmt durch Prolan, Preloban, Adrenalin und in geringerem Grade durch Insulin, Progynon und Elityran. Vitamin B_1 $^1/_{10000}$ fördert, $^1/_{2000}$ hemmt das Wachstum, B_2 und C sind

wie Nikotinsäure in schwachen Konzentrationen ohne Einfluß, in höheren hemmend. Kurz dauernde Röntgenbestrahlung wirkt beschleunigend, längerdauernde hemmend, unipolare Hochfrequenzbestrahlung fördernd, bipolare hemmend, Ultrakurzwellen von 6 m Länge bei 5 Min. Dauer fördernd, bei doppelter Dauer hemmend. —r.

Marquardt, H., und H. Ernst-Freiburg i. Br., **Zytogenetische Röntgenversuche im reifenden Pollen von Antirrhinum majus I.** (Z. Bot. **35**, 191, 1940.)

Der Pollen röntgenbestrahlter Knospen und Blüten dient zur Bestäubung unbehandelter, und die Zahl der phänotypisch abweichenden F_1-Nachkommen bildet dann das Maß für die Röntgenwirkung. Wenn Bestrahlungen unreifen Pollens $\sim 6^2/_7$mal soviel F_1-Abweicher als jene des reifen Pollens ergeben, so ist als Ursache der geringeren Empfindlichkeit des generativen Kernes reifer Pollen die Entquellung anzunehmen. [Ob die Entquellung direkt die Primärvorgänge der Strahlenabsorption beeinflußt oder indirekt daran anschließende Reaktionsketten hemmt, bleibt unentschieden. Ebensowenig sind bereits Schlüsse auf Zahl und Größe der primären Wirkungszonen der Strahlen und etwaige Unterschiede der beiden Kernzustände dabei zu ziehen, da die Dosis noch nicht abgeändert worden ist.] —r.

Höfler, K.-Wien, **Salzquellung des Protoplasmas und Ionenantagonismus.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 292, 1940.)

Der Quellungszustand des Protoplasmas wird nicht passiv von jenem des Zellsaftes bestimmt. Eingehender behandelt wird sodann die mit Kappenbildung des Protoplasmas einhergehende Alkalisalzquellung (s. Kolloid-Z. **92**, 118, 1940). —r.

Nishina, Y., Y. Sinotô und D. Satô-Kyoto, **Wirkungen schneller Neutronen auf Pflanzen, II. Abnormes Mitoseverhalten bei Vicia faba.** (Cytologia **10**, 406, 1940.)

Die nach Bestrahlung keimender Samen auftretenden Mitoseveränderungen an Wurzelspitzen ermöglichen die Unterscheidung eines Primär- und eines Sekundäreffekts, die durch eine mitosenfreie Zwischenperiode unterbrochen werden. Beim ersteren dürfte die Beschleunigung der Mitosevorgänge und der Chromosomenentwicklung auf verändertem Quellungszustande der Chromosomen und der Spindel beruhen, gewisse Verzögerungen auf der Wirkung der Neutronen auf die Chromosomen. Die Zwischenperiode ergibt sich aus der verzögerten Chromosomenentwicklung, und der Sekundäreffekt betrifft im Ruhezustande oder während der vorhergehenden Teilung bestrahlte Zellen. —r.

Pohlmann, J.-Kiel, Inst. f. physikochem. Med., **Gibt es eine Anreicherung des radioaktiven Kaliumisotops im Organismus?** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **240**, 377, 1938.)

Eine biologische Isotopentrennung läßt sich in der K-Reihe nicht nachweisen. Da das K zweifellos im Zellinnern in ionisierter Form, also weder in chemischer noch in adsorptiver Bindung vorliegt, könnte es sich beim Auftreten eines Trennungseffekts nur um das Abfangen bei der Permeation handeln. Obgleich nun Unterschiede im effektiven Ionenvolumen sich im Bereich der Größe des K-Ions bei den Muskelmembranen im Permeationsvermögen äußern müßten, dürfte man doch nur einen minimalen Effekt erwarten. Denn das Isotop K_{40} wird gegenüber K_{39} kein wesentlich kleineres Hydratationsvolumen aufweisen. R. E. Lg.

Seelich, F.-Kiel, Inst. f. physikochem. Med., **Modellversuche zur biologischen Natrium- und Kalziumwirkung.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **242**, 275, 1939.)

Von den Deutungsversuchen des Na—Ca-Antagonismus steckte der eindrucksvollste in der Feststellung von Clowes (1913), daß NaOH die Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion begünstigt, $CaCl_2$ dagegen den umgekehrten Emulsionstyp. Der Grenzfall eines Emulsionsumschlags ist allerdings unter physiologischen Bedingungen nicht zu erwarten. Aber man kann aus dem lernen, was den Emulsionsbildungen zugrunde liegt: Nach Clowes setzt ein Zusatz von NaCl zu einer verdünnten Lösung von NaOH die Grenzflächenspannung gegen ein fettsäurehaltiges Öl herab. Diese Wirkung wird durch $CaCl_2$ aufgehoben. Clowes selbst scheint die allgemeine Bedeutung dieser Erscheinung nicht gesehen zu haben. Seelich baut hierauf auf und berichtet über den Einfluß anorganischer Neutralsalze auf die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche dieser wässerigen Lösungen gegen reines oder ölsäurehaltiges oder Ca-Oleat enthaltendes Paraffinöl. Auch den Einfluß des p_H der wässerigen Lösung hierauf mißt er.

Unter geeigneten p_H-Bedingungen reagieren Kationen anorganischer Neutralsalze mit der Fettsäure der Phasengrenzschicht unter Salzbildung. Die Grenzflächenaktivität als Ausdruck der Bindungsaktivität der Kationen zeigt $Na^{\cdot} < K^{\cdot} < Mg^{\cdot\cdot} < Ca^{\cdot\cdot}$. — Bei einer mit Ca-Oleat gesättigten Phasengrenze ist die Aktivität der Ca-Ionen der wässerigen Phase „maßgebend für die Höhe der Grenzflächenspannung, d. h. für die Hydratation der Phasengrenzschicht. Mit Zunahme der $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentration der Salzlösung steigt die Grenzflächenspannung bzw. sinkt die Wasserbindung der Grenzschicht. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Beeinflussung der Aktivität derjenigen Ca-Ionen, die den Fettsäure-Anionen der Grenzschicht zugeordnet sind und die innerhalb der Phasengrenzschicht eine gewisse Beweglichkeit besitzen. An derartigen Grenzflächen kann eine Erhöhung der NaCl-Konzentration in der $CaCl_2$-haltigen Lösung insofern die dehydratisierende Wirkung der Ca-Ionen antagonistisch beeinflussen, als dadurch die Hydratation der Grenzschicht erhöht wird (Herabsetzung der Grenzflächenspannung)."

Seelich nimmt an, daß den Wirkungen des Na und Ca auf die Wasserbindung biologischer Phasengrenzschichten ein ähnlicher Reaktionsmechanismus zugrunde liegt. Er erwähnt, daß der physiologisch ebenfalls wichtige K—Ca-Antagonismus aus den bisherigen Modellversuchen noch nicht erklärbar ist, also weiterer Untersuchungen bedarf. R. E. Lg.

Hermann, H., B. Hudoffsky, H. Netter und L. Travia-Kiel, Inst. f. physikochem. Med., **Über den spezifischen Einfluß der Kohlensäure auf die Sauerstoffbindungskurve des Hämoglobins.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **242**, 311, 1939.)

„Der Satz, daß die Wirkung der Kohlensäure auf das Hämoglobin ein reiner H-Ioneneffekt sei, ist nur sehr bedingt richtig." CO_2 bildet mit Hb Karbhämoglobin, das eine geringere Affinität zum O_2 hat. „Die physiologisch wichtige Kurvenform wird mindestens in gleichem Maße wie durch das p_H durch die CO_2-Wirkung bedingt." R. E. Lg.

Seelich, F.-Kiel, **Physiko-chemische Grundlagen einer neuen Narkosetheorie.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **243**, 283, 1940.)

Die Narkotika sind chemisch zu verschieden, um eine chemische Deutung ihrer Wirksamkeit versuchen zu können. Modellversuche in Art der vorher beschriebenen können aber eine Deutung bringen.

Die narkotisch wirksamen Konzentrationen des Chloroforms und der Alkohole C_1—C_5 kann eine reversible Erhöhung der Grenzflächenspannung an Wasser-in-Öl-Grenzflächen bewirken, wenn ein öllöslicher, grenzflächenaktiver Stoff (z. B. Lezithin oder Ergosterin) zugegen ist, dessen Aktivität durch jene Narkotika herabgesetzt bzw. dessen Löslichkeit in der Ölphase erhöht wird. Temperaturerhöhung bewirkt die gleiche (reversible) Verdrängung des Lezithins aus der Grenzfläche ins Innere der Ölschicht.

Der Steigerung der Grenzflächenspannung durch die Alkohole geht als kurzdauernder Primäreffekt eine Senkung der Grenzflächenspannung voraus. Letztere erhält sich dann dauernd, wenn die Alkoholkonzentration sehr niedrig ist. Die Ursache der Spannungssenkung ist die Grenzflächenaktivität der Alkohole. Deren spannungssenkende Wirkung wird erst in dem Maße durch die Erhöhung der Spannung überdeckt, als die Alkohole in der Lage sind, in die Ölphase einzudringen und auch das Lezithin dorthin zu verdrängen, also seine Oberflächenaktivität herabzusetzen.

„Es wird der Nachweis erbracht, daß eine Senkung der Grenzflächenspannung an einer nichtwässerigen flüssigen Phase gegen Wasser eine Hydratationssteigerung und Permeabilitätserhöhung der Grenzschicht entspricht und umgekehrt. Demnach bewirken die in vivo lähmenden Alkoholkonzentrationen eine Herabsetzung der Permeabilität für Wasser und wasserlösliche Stoffe und die in vivo erregenden Konzentrationen eine Permeabilitätssteigerung einer der Ölphase des Modells entsprechenden Lipoidschicht."

R. E. Lg.

Bredt, H., und L. Stadler-Leipzig, Pathol. Inst., **Das Gewebsbild des kleinen Kreislaufes bei entzündlichen Herzfehlern und seine Bedeutung für das klinische Krankheitsbild.** (Arch. Kreislaufforschg **7**, 54, 1940.)

In einem Fall findet sich in den kleineren Lungenarterien derartige Vermehrung und Vergrößerung der Endothelzellen, daß es teilweise zum Verschluß des Lumens kommt. Rössle würde das als rheumatische Vaskulitis bezeichnen. Meist mit der besatzartigen Hochstellung der vakuolig gequollenen Endothelien verbunden ist die Anhäufung einer eosinfärbbaren, schollig homogenen Substanz unter den Endothelien. Diese Masse liegt in dem für die Gefäßfunktion wichtigen Raum zwischen Elastika int. und Endothel. Rössle faßt sie auf als Verquellung der Grundsubstanz.

Möglich wäre auch eine Deutung durch Aufhebung der Endothelschrankenfunktion und Durchtritt dieser scholligen fibrinähnlichen Massen aus der Blutflüssigkeit. Der mikroskopische Befund kann über die beiden Auffassungen nicht entscheiden. Grundsätzlich ist der Unterschied nicht groß. Denn in beiden Fällen würde ein Bestandteil der Blutflüssigkeit in die Gefäßwand eintreten: einmal seröse Flüssigkeit, welche die vorhandene Grundsubstanz zur fibrinartigen Aufquellung brächte oder eine komplexe eiweißartige Flüssigkeit, welche im ausgefällten Zustand sichtbar würde. R. E. Lg.

Zaeper, G.-Köln, Medizin. Klin., **Über eine neue Theorie der quantitativen Atmungsregulierung und ihre Bedeutung für Arbeitsphysiologie und Klinik.** (Arch. Kreislaufforschg **7**, 90, 1940.)

Hinweis auf Mängel der CO_2-Theorie. Deshalb die Annahme: Letzten Endes sind die Körperzellen in ihrer Gesamtheit (von denen die des Atemzentrums nur einen kleinen Teil ausmachen) und die Art ihrer O_2-Versorgung bestimmend für den Einsatz der jeweiligen Ventilationsgröße. Die Azidose des arteriellen Blutes ist auf keinen Fall allein entscheidend.

R. E. Lg.

Stubbe, H.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Biologie, **Neue Forschungen zur experimentellen Erzeugung von Mutationen.** (Biol. Zbl. **60**, 110, 1940.)

Die „Krise des Begriffs der Genmutation" wird behandelt. Manches, was dazu gerechnet worden war, ist in Wirklichkeit nicht auf die Gene selbst, d. h. nicht auf intramolekulare Änderungen zurückzuführen, sondern auf Strukturänderungen in den Chromosomen. Seitdem man auch die durch Chemikalien (wie Phenol, Chloralhydrat, KCNS) bewirkten Mutationen berücksichtigt, bei welchen man (im Gegensatz zu Strahlungswirkungen) keine mikroskopisch erkennbaren Änderungen der Chromosomenstruktur feststellen kann, muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß letztere auch submikroskopisch sein können. Dadurch wird die Unterscheidung von echten Genmutationen — die Stubbe übrigens durchaus nicht leugnen will —, erheblich erschwert.

[Die Eiweißforscher bezeichnen zwei Polypeptide, bei denen der Bruttogehalt an Aminosäuren gleich, nur die Aneinanderreihung verschieden ist, als chemisch verschieden. Hier ist Veränderung des „Chemischen" und der Struktur das Gleiche. Ref.]

Wichtig werden die an P-, N- oder S-arm ernährten Pflanzen bewirkten oder sensibilisierten Mutationen, da es hier zu einer chemischen Bruttoveränderung der Gene kommen kann. Wie es mit K- und Ca-Mangel ist (deren Fehlen in den Genen angenommen wird), soll noch untersucht werden. R.E. Lg.

Pfankuch, E., G. A. Kausche und H. Stubbe-Dahlem, **Über die Entstehung, die biologische und physikalisch-chemische Charakterisierung von Röntgen- und γ-Strahlen induzierten „Mutationen" des Tabakmosaikvirusproteins.** (Biochem. Z. **304**, 238, 1940.)

Die Änderungen der biologischen Wirksamkeit dieser Vira durch die Bestrahlungen (die bisher nur im lebenden Mittel möglich waren) sind begleitet von physikalisch-chemischen Veränderungen der Virusmoleküle. Die nephelometrischen Messungen ergaben eine vom Ausgangsmolekül stark abweichende Hydratation und Löslichkeit. In einem Fall gab die chemische Analyse 15 Proz. weniger P. Veränderungen zeigten sich auch bei der Bestimmung der Achsenverhältnisse nach der Viskosimetrie und Sedimentationsanalyse. Bei der Elektrophoreseuntersuchung zeigten die Mutanten geringere Wanderungsgeschwindigkeit. Es wird vermutet, daß die Entstehung der neuen Virusformen in den Nukleinsäureanteil der Virusmoleküle zu verlegen ist.

Vieles ist hieraus für die Genforschung zu lernen, obgleich der Unterschied besteht, daß beim Gen die Reproduzierbarkeit begrenzt ist durch die Anzahl der in der Zelle vorhandenen Chromatiden, während diese Begrenzung für die Vira fehlt. R. E. Lg.

Winkler, A., und K. Redecker-Göttingen, Inst. med. Chemie u. Hygiene, **Die Desinfektion zahnärztlicher Instrumente mit Zephirol.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 72, 1940.)

Versuche mit 5proz. Zephirol-Lösung mit 50 Proz. Glyzerin in der zahnärztlichen Praxis ergaben die Verwendbarkeit dieses Gemisches gleichzeitig zur Desinfektion und Schmierung von Hand- und Winkelstücken an Bohrmaschinen. Instrumente in Zephirol mit Natriumnitritzusatz rosteten bei 8wöchigem Aufenthalt darin nicht. Die Desinfektionskraft des Zephirols wird durch das Natriumnitrit nicht herabgesetzt. Knöll.

Hettche, H. O., und H. Münch-München, Hygienisches Inst., **Kieselsäurenährböden zur Stuhluntersuchung.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 137, 1940.)

Es wird die Herstellung eines Nährbodens auf Kieselsäuregrundlage zur bakteriologischen Stuhluntersuchung beschrieben. Zum Unterschied von Agarnährböden wird mehr Quetschwasser im Verlaufe längerer Zeit abgegeben. Die Schwierigkeit besteht darin, den Nährboden hinreichend zu trocknen. Es geschieht entweder durch die Verwendung von Bierfilzen oder durch langes Trocknen der offenen Platten im Brutschrank. Die bakteriologischen Ergebnisse sind sehr günstig; üppiges Wachstum der pathogenen Darmkeime, besondere Klarheit des Nährbodens, agglutinatorisch gleiches Verhalten der Keime im Vergleich mit Agarkulturen. Knöll.

Prigge, R.-Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. Experimentelle Therapie, **Experimentelle Untersuchungen über aktive Tetanus-Immunität.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 241, 1940.)

Die Wirksamkeit verschieden hergestellter Tetanus-Impfstoffe läßt sich durch die gleiche Maßgröße, die Schutzeinheit, vergleichbar bestimmen. Ein graphisches Verfahren verfeinert die Meßmethodik. Tetanusimpfstoffe, die durch Aluminiumverbindungen (Kali—Alaun, Aluminiumhydroxyd) aktiviert sind, besitzen ein wesentlich höheres Immunisierungsvermögen als unvorbehandelte Rohtoxoide. Im Vergleich mit durchschnittlichen Toxoiden zeigen die untersuchten Aluminiumpräparate eine mindestens 70fache Steigerung der Wirksamkeit. Knöll.

Lebduška, Jar., und J. Pidra-Brünn, Pharmakol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule, **Über die Bedeutung des Oleum pini für die Antisepsis.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 261, 1940.)

Die antiseptische Wirksamkeit des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Oleum pini wird untersucht. Emulgierungsmittel: Harzseife oder ein sulfonierter Emulgator. Die mit Harzseife hergestellten Präparate sind in ihrer Desinfektionswirkung wesentlich überlegen. Günstigstes Verhältnis: 2 Teile Oleum pini, 1 Teil Harzseife. Verträglichkeit für die Haut der Hand: bis zu 7 Minuten langes Waschen mit 5proz. Emulsion. Knöll.

v. Vitéz, St.-Budapest, Hyg. Inst., **Pepsin-Trypsin-Bouillon.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 286, 1940.)

Herstellung einer bakteriologischen Bouillon durch Pepsin-Trypsin-Verdauung. Man braucht nur ein Fünftel des sonst notwendigen Fleisches, Peptonzusatz unnötig. Knöll.

Hollborn, W.-Münster i. W., Hyg. Inst., **Erfahrungen mit dem Kieselsäurenährboden bei der Keimzahlbestimmung im Wasser.** (Zbl. Bakter. Abt. I **145**, 329, 1940.)

Prüfung des von Hettche und Münch angegebenen Kieselsäurenährbodens ohne und mit Sulfitzusatz als Ersatz für Gelatineplatten bei der Keimzahlbestimmung von Wasser. Bei Sulfitzusatz ergeben sich brauchbare Annäherungswerte gegenüber der Gelatineplatte. Knöll.

Hölzl, H.-Innsbruck, Hyg. Institut, **Über den Keimgehalt des Schnees.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 332, 1940.)

Der Keimgehalt frisch gefallenen Schnees ist auffallend gering. Die Art der vorkommenden Keime ist örtlich gebunden, der Keimgehalt der frisch gefallenen Schneedecke im wesentlichen von der den Schneefällen vorausgehenden Witterung abhängig. Knöll.

Christophersen, J.-Kiel, Bakt. Inst. d. Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft, **Eine neue Methode zur Isolierung von Mikroorganismen mit Hilfe des Mikromanipulators.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 366, 1940.)

Die Keime werden von der Unterseite eines Deckglases mit einem feinen Glaskügelchen von etwa 0,1 mm Durchmesser abgetupft. Zur schonenden Behandlung der Zelle empfiehlt es sich, die Mikrokugel durch Eintauchen in verflüssigten Agar mit einem dünnen Überzug zu versehen. 99 Proz. isolierter Hefe wuchsen an, 45 Proz. der Tuberkelbazillen, Wasserbakterien bei Verwendung der agarüberzogenen Mikrokugel in 50 Proz. der Fälle. Ein gut feucht gehaltener fester Nährboden erwies sich flüssigen Substraten gegenüber günstiger zum Anwachsen der Einzelzellen. Knöll.

Lebduška, J., und J. Pidra-Brünn, Pharmakol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule, **Über die antiseptische Wirkung der Dämpfe fester Stoffe.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 425, 1940.)

Es wird die Wirkung der Dämpfe von 128 verschiedenen chemischen, fast durchweg festen Stoffen auf B. coli und Staphylokokkus aureus auf Agarnährböden in der Petri-Schale untersucht. Knöll.

Bülthuis, G.-Freiburg i. Br., Hyg. Inst., **Welche Bakteriengruppen wirken auf Typhusbazillen antagonistisch?** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 462, 1940.)

Auf frisch mit Typhusbazillen beimpften Agarnährböden werden 24stündige Kulturen verschiedener Bakterien aufgetropft und die Wachstumsverhältnisse auf dem Nährboden festgestellt. Gegenüber Typhus erwiesen sich am wirksamsten B. prodigiosum und B. pyocyaneus. Es entstand ein Hemmungshof. Ein weißer Staphylokokkus hemmte zunächst schwach. B. anthracis, B. subtilis, B. mesentericus und die untersuchten Bakterien der Dysenteriegruppe übten keinen hemmenden Einfluß aus. Knöll.

van Putte, P. J.-Haarlem, **Über die Resistenz von Gonokokken in vitro bei Temperaturen von 50° C, 45° C und etwa 41,5° C.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 470, 1940.)

Es werden hohe Wärmeresistenzwerte für Gonokokken festgestellt. Sie vertragen Erhitzung auf 50° C, 45° C und etwa 41,5° C gleich gut in gutem flüssigem wie auf gutem festem Nährboden. 0,9proz. NaCl-Lösung ist ein ungeeignetes, stark schädigendes Suspensionsmittel für Gonokokken. Knöll.

v. Buza, Ladislaus-Budapest, Inst. f. Seuchenlehre u. Bakteriologie d. veterinärmed. Univ.-Abt., **Untersuchungen über die Virulenz des Milzbrandbazillus.** (Zbl. Bakter. Abt. I **146**, 18, 1940.)

Die Virulenz der Milzbrandbazillen ist mindestens durch 2 Faktoren bedingt. Neben der Fähigkeit zur

Bildung von Kapseln ist die hämopeptische Fähigkeit maßgebend. Kapselbildung als Schutz, hämopeptische Fähigkeit als Angriffsmittel des Milzbrandorganismus. Stämme mit beiden Eigenschaften sind als vollvirulent anzusehen; jede für sich kann fehlen. Knöll.

Mülhens, Karl-Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankh., **Beobachtungen über Bakteriophagenwirkung bei aeroben Aktinomyzeten.** (Zbl. Bakteriol Abt. I **146**, 24, 1940.)

Es wird ein Phage für Aktinomyces bovis gezüchtet. Wirksam nur bei Temperaturen bis 30°; bei 37° keine Wirkung. Knöll.

Harms, Fr.-Hannover, Hyg. Inst. d. tierärztl. Hochschule, **Beitrag zur Chemoresistenz von anaeroben Sporenbildnern im Serum.** (Zbl. Bakter. Abt. I **146**, 116, 1940.)

In Serum mit Formaldehyd und 0,5 Proz. Phenolzusatz bleiben Sporen von Novy'schen Bazillen und Pararauschbrandbazillen monatelang lebensfähig. Die Wirksamkeit der Desinfektionsmittel ist bei Aufbewahrung des Serums im Kühlschrank geringer als bei Zimmertemperatur. Knöll.

Hobohm, K. O.-Insel Riems b. Greifswald, Staatl. Forschungsanstalten, **Die Anreicherung von Maul- und Klauenseuche-Virus aus infektiösem Serum durch Fällung mit Azeton und mit Ammoniumsulfat.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 139, 1940.)

Es gelingt, Maul- und Klauenseuche-Virus bei starker Kühlung durch Azeton aus Meerschweinchenserum zu fällen. In Wasser und Pufferlösungen ist der Niederschlag wieder löslich, so daß das Virus angereichert erhalten wird. Durch Viertel- bis Halbsättigung mit Ammoniumsulfat läßt sich das Virus aus Meerschweinchenserum fällen. Durch Wiederauflösung in Wasser wird ein eiweißärmeres Konzentrat mit erhöhtem Virustiter erhalten. Knöll.

Neri, Filippo-Bologna, Hyg. u. Mikrobiol. Inst. der Kgl. Univ., **Beobachtungen über den Geißelapparat der Bakterien (mit einer neuen Färbungsmethode der Bakteriengeißeln).** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 166, 1940.)

Es wird eine Methode zur Darstellung von Bakteriengeißeln beschrieben, mit genauen Angaben über die Herstellung und Eigenschaften der Beizlösung. Es wird nachgewiesen, daß die Geißeln ektoplasmatischer Herkunft sind. Eine charakteristische Anordnung der Geißeln (eingerollte Geißeln) wird bei einigen Salmonellastämmen, die schleimig wachsen, festgestellt und mit guten Photogrammen belegt. Knöll.

Gavaudan, P., und N.-Alfort, Lab. génétique, **Vergleich der Wirkungsart einiger Stoffe, welche die Karyokinese hemmen.** (C. R. Séances Soc. Biol. **130**, 432, 1939.)

M. Shigenaga (1937) hatte die Wirkung des Chloralhydrats und Colchicins auf eine Entquellung des „Kinoplasmas" zurückgeführt. H. W. Beams glaubte auf Grund von Zentrifugenversuchen an eine Steigerung der Viskosität. Beides genügt aber nicht, die Phänomene zu deuten. R. E. Lg.

Brock, N.-Berlin, Pharmakol. Inst., **Zur Biologie geschädigter Gewebe.** (Arch. exp. Zellforschg **22**, 384, 1939.)

Ebenso wie beim Säugetiergewebe wird auch beim Seeigelei durch Schädigung (auch durch p_H-Änderung, hypertonische Lösungen oder vorhergehenden O_2-Mangel) die Permeabilität der Zellmembran und damit die Zellatmung erhöht. R. E. Lg.

Brock, N., H. Druckrey und H. Hamperl-Berlin, Pharmakol. Inst., **Zur Wirkungsweise kanzerogener Substanzen.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **189**, 709, 1938.)

Das in Wasser praktisch unlösliche Benzpyren löst sich nicht nur in Lipoiden, sondern auch in wässerigen Lösungen einiger Purinkörper, desoxycholsaurem Natrium usw. Trennt man ein Benzpyren enthaltendes und ein reines Öl durch zwei (peptondurchlässige) Kollodiummembranen, zwischen denen sich reines Wasser befindet, so tritt kein Benzpyren über, wohl aber, wenn man desoxycholsaures Natrium zufügt. Diese „Transgression" hat allgemeine pharmakologische Bedeutung. — Noch stärker als durch Lipoide wird Benzpyren durch Adsorption an posit.ve Adsorbienten wie Tierkohle und Eisenhydroxyd festgehalten. Auf solche Bindungen ist das mehrmonatliche Festhalten im Organismus zurückzuführen. Dieses ist notwendig, damit die kanzerogene Wirkung zustande kommt. Sie ist lokal und setzt keine Allgemeinschädigung voraus. Wie bei jeder Wirkung der Pharmaka kommt es aber nicht allein auf den Stoff, sondern auch auf eine Bereitschaft der Zellen an. Fluoreszenz kann durch chemische oder adsorptive Bindung an andere Stoffe ausgelöscht sein, ohne daß die kanzerogene Wirkung erlischt. R. E. Lg.

Vincke, E., und H. E. Never-Hamburg, Pharmakol. Inst., **Über die thromboseverhindernde Wirkung von Neodymazetat.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 308, 1940.)

Die von Aiazzi-Mancini (1927) u. a. gefundene Verzögerung der Blutgerinnung durch Salze einiger seltener Erden wird bestätigt. Jedoch wird die von H. Dyckerhoff (1936) empfohlene Thromboseprophylaxe durch Neodymazetat deshalb abgelehnt, weil die mit den kleinen Mengen erzielbaren Wirkungen zu rasch abklingen und wiederholte Gaben zu Herzstörungen führen. R. E. Lg.

Heim, F., und A. Fahr-Marburg, Pharmakol. Inst., **Der Einfluß verschiedener Narkotika und des Harnstoffs auf die Aktivität der Cholinesterase des Blutes.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 59, 1940.)

Blut enthält eine Cholinesterase, welche die Wirksamkeit des Azetylcholins, d. h. des chemischen Trägers der Vaguswirkung, durch hydrolytische Inaktivierung regelt. Kleine Mengen von Urethan, Veronal-Natrium, Amyl- und Äthylalkohol verstärken die Fermentwirkung und schwächen damit die Vaguswirkung, während größere Mengen umgekehrt wirken. (Bei Chloralhydrat und Evipan-Natrium konnte nur die zweite Wirkung nachgewiesen werden.)

Die Verstärkung der Fermentwirkung wird dadurch gedeutet, daß das Protein des kolloiden Trägers quillt und dadurch die auf seiner Oberfläche liegende eigentliche fermentaktive Gruppe in eine Form bringt, daß sie sich leichter (adsorptiv oder chemisch) an das Substrat, d. h. das Azetylcholin, anlagern kann. Bei höheren Konzentrationen werde das durch Entquellung des kolloiden Trägers verschlechtert. [Da auch die anderen Fermente kolloide Träger haben, könnte man bei ihnen Ähnliches erwarten. Allerdings sollte, wie Epstein 1920 betont hat, die chemische Wirkung nicht außer acht gelassen werden. Ref.]

Azetylcholin ist ein Potentialstoff im Sinne von W. Straub (1907), d. h. seine Wirksamkeit hängt nicht ab von der Gesamtmenge, sondern vom Unterschied der Konzentration innerhalb und in der Umgebung der

Zelle. War die Konzentration innen und außen gleich, so daß eine Wirkung auf die Zelle fehlen mußte, so wird ein zugebrachtes Narkotikum zuerst im Inneren in geringerer Konzentration auftreten als außen, damit das Ferment aktivieren und den Gehalt an Ferment vermindern. Da es außen umgekehrt ist, muß die Potentialwirkung verstärkt werden. [Damit könnte man diese Narkotika als Pseudopotentialstoffe bezeichnen, die auf dem Weg über Träger, aktive Gruppe und Substrat wirkten. — Bei den weiterhin beschriebenen möglichen Konzentrationsunterschieden könnte auch noch der Auswascheffekt in Rechnung gesetzt werden, d. h. das Wirksamwerden des Azetylcholins, wenn es innen höher konzentriert ist und nun an die Umgebung abgegeben wird. Ref.]

Bis zu 0,25 Proz. Äthylalkohol verstärkt die Esterasewirkung (durch Quellung des Trägers, die im Sinn von W. Pauli, Kolloid-Z. **67**, 288, 1934, als Parahydratation gedeutet wird). 0,5 Proz. Alkohol hemmt sie. 0,25 Proz. Alkohol im Blut bringen den leichten Rausch, d. h. Überwiegen der Sympathikus- über die Vaguswirkung. Beim schweren Rausch mit komatösen Zuständen, welche 0,5 Proz. Alkohol bringen, herrscht die Vaguswirkung bei weitem vor.

0,1 bis 0,2 Proz. Harnstoff im Blut beschleunigt den Abbau des Azetylcholins erheblich. Vielleicht ist ein Teil der Urämieerscheinungen hierauf zurückzuführen. — Die Umkehr der Wirkung mit steigender Konzentration ist bei Harnstoff viel weniger ausgeprägt als bei jenen Narkotizis, wenn auch angegeben wird, daß Organkolloide in 0,5 bis 2,5 Proz. weniger quellen als in 0,1 bis 0,2 Proz. Konzentrierte Harnstofflösungen, welche nach Burk (1930) und Williams (1937) eine Spaltung von Proteinmolekülen herbeiführen können, kommen natürlich für Wirkungen im Organismus nicht in Betracht. R. E. Lg.

Burkholder, P. R., **Entstehung von Wuchsstoffen durch Bakterien in Nährböden, welche spezifische organische oder anorganische Stickstoffverbindungen enthalten.** (Amer. J. Botany **26**, 422, 1939.)

Durch Sterilisierer hitzung im Autoklaven entsteht im (sterilen) Tryptophan enthaltenden Agar ein auf Avena-Koleoptile wirksamer Wuchsstoff. Sehr viel größer wird die Produktion, wenn Aerobacter aerogenes oder Escherichia coli darauf wachsen. Tryptophan ist dann noch in einer Verdünnung 1:1000000 wirksam, andere Aminosäuren nur bei 1:10000. E. R. Lg.

Tsi-Tsao Chen-Sendai, Med.-chem. Inst., **Beiträge zur Kenntnis der Trypsinwirkung III.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 436, 1940.)

Aus dem Digestat des Kaseins und der Gelatine wurden durch wiederholte Einwirkung von Pankreassaft, der mit erepsinfreier Kinase aktiviert war, einerseits Tryptonkörper mit Methanol gefällt, anderseits Arginin aus Gelatine und Tyrosin sowie Leuzin aus Kasein isoliert. Das deutet darauf hin, daß einige Aminosäuren aus Proteinmolekülen auch durch die Verdauung mit frischem aktiviertem Pankreassaft gespalten werden können, während anderseits eine gewisse Abbaustufe auftritt, die kaum mehr durch Trypsin hydrolysiert werden kann. R. E. Lg.

Barnett, A.-New York, State Psychiatric Inst., **Die Verwendung radioaktiver Formen der gewöhnlichen Elemente in der Physiologie.** (Physic. Rev. [2] **56**, 963, 1939.)

Wenn radioaktives Na so leicht durch die Erythrozytenmembran durchtritt, so beweist dieses noch nicht, daß auch gewöhnliches Na durchtritt. Denn im ersten Fall kann vielleicht die β- und γ-Strahlung die Permeabilität erhöhen. R. E. Lg.

Shinke, N.-Kyoto, **Experimentaluntersuchungen über Zellkerne.** (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. B **15**, 1, 1939.)

Bei Spaltöffnung sind die Schließzellkerne der Stomata geschrumpft, bei Spaltschluß homogen verquollen. Im Zwischenzustand sind die Chromonemata sichtbar. Durch hypertonische und hypotonische Mittel kann man ähnliche Hydratationen der Chromonemata und der Karyolymphe hervorrufen. Ein auffallender Fall ist der, in dem das Lichtbrechungsvermögen der Chromonemata weit höher ist als das der Karyolymphe. Es wird versucht, eine Beziehung zu finden zwischen Chromosomenverdoppelung und Entquellung. R. E. Lg.

Bentley, Ch. F.-San Francisco, School of Dentistry, **Verfärbung von abgetöteten Zähnen.** (Contact Point **17**, 240, 1940.)

Bleibende Gelbfärbung meist durch $Fe(OH)_3$. Dieses kann besonders durch die Wirkung von Ammoniumsulfid in Ferrosulfid übergehen, das ein Schwarzblau bringt. R. E. Lg.

Bertram, W.-Dresden, Weißer Hirsch, **Heilfasten I, II.** (Dtsch. Z. Verdauungs-, Stoffwechselkrankh. **3**, 122, 249, 1940.)

I. Ein starker Gewichtsverlust wird auf Wasserabgabe zurückgeführt. „Es handelt sich bei diesen Stoffen, wenn auch nicht um vollwertige Eiweißkörper, so doch vorwiegend um hochmolekulare Verbindungen, die als Kolloide gelöst sind und bei ihrem Abbau reichlich Kolloidwasser abgeben."

II. Erweiterung der Azidosetheorie, wobei das Anion der Säuren stark in Rechnung gestellt wird. R. E. Lg.

Albers, D.-Berlin, Pathol. Inst., **Die Beeinflussung der Serumphosphatase durch Ultraviolettlicht und Röntgenstrahlen.** (Fundam. Radiolog. **5**, 157, 1940.)

Die meist zerstörende Wirkung dieser Strahlungsarten auf Fermente in vitro ist nicht so einheitlich bei Versuchen in vivo.

UV-Bestrahlung hemmt die Phosphatase des Serums, mehr durch Zerstörung des Proteinkörpers des Ferments als durch Freiwerden von Sulfhydrylkörpern. Die Aktivierbarkeit durch Mg-Salze wird kaum beeinflußt. Dagegen wird letztere (gemeinsam mit ersterer) durch Röntgenstrahlen gehemmt. Röntgenstrahlen greifen demnach auch den anorganischen Fermentkomplex an. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Valentiner, S.-Clausthal, Bergakademie, **Über die elektrische Zündmöglichkeit von Braunkohlenstaub.** (Braunkohle **39**, 327, 1940.)

Damit ein Gemisch von Zuckerstaub und Luft durch den Funken, der infolge der elektrischen Aufladung bei der inneren Reibung der bewegten Masse entsteht, zur Explosion gebracht werden kann, muß nach P. Beyersdorfer (Kolloid-Z. **31**, 331, 1922 usw.) eine Vergasung eines Teils des Zuckerstaubs (durch O_2 oder O_3) vorhergegangen sein. Mit einer Verschwelung des Braunkohlenstaubes rechnen R. v. Walther und H. Steinbrecher (1923). Solche Verschwelung, die über einer offenen Flamme leicht herbeigeführt werden kann, ist aber nach Valentiner durch elek-

trische Funken kaum zu erwarten. Die Spannungen müßten dazu ungewöhnlich hohe sein.

Die zuweilen in oder am Ausgang von Kohlenstaubbunkern beobachteten Verpuffungen deutet Valentiner: Gut getrocknete und noch warme Kohle nimmt besonders dann gierig O_2 auf, wenn sie in eine kältere O_2-haltige Umgebung gelangt. Hierbei und durch den elektrischen Funken kann O_3 gebildet werden, der die Explosion begünstigt. Deshalb sein Rat, den Kohlenstaub vorher abzukühlen. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Beischer, D.-Stuttgart, Physik.-chem. Inst., **Abscheidungsformen des Eisens bei der thermischen Zersetzung von Eisenpentakarbonyl in Gasphase.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 310, 1939.)

Je nach der Konzentration des Gases und der Temperatur tritt das Eisen hier fadenförmig oder kugelförmig auf. In den Fäden herrscht so weit Ordnung, daß sich kleine Fäden magnetisch zu größeren zusammenlagern können. Solche Ordnung haben die Kristallite der Kugeln nicht, so daß hier der magnetische Anstoß für eine Zusammenlagerung fehlt. Eine Stütze für die magnetische Theorie der Aggregation wurde auch durch ihr Fehlen bei Temperaturen oberhalb des Curie-Punktes erbracht, ferner durch den Befund von A. Winkel und R. Haul (ebenda **44**, 823, 1938), wonach das bei Gegenwart gewisser O_2-Mengen entstehende ferromagnetische γ-Fe_2O_3-Aerosol Fäden bildet, das bei weniger hohen Temperaturen entstehende paramagnetische Eisenoxyd-Aerosol dagegen nicht.

Wie L. Schlecht, W. Schubardt und F. Duftschmid (ebenda **37**, 485, 1931) gezeigt hatten, besitzen die 10^{-4} bis 10^{-3} cm großen Kugeln nach dem Anschliff und Anätzung mit alkoholischer HCl einen schaligen Aufbau. Beischer erklärt diesen dadurch, daß die zuerst gebildeten Keime durch thermische Wirbel aus dem Bereich größter Karbonylkonzentration herausgetragen werden, und daß dann an ihrer Oberfläche hauptsächlich eine CO-Zersetzung nach den folgenden Gleichungen eintritt:

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2.$$
$$3\,Fe + 2\,CO \rightleftarrows Fe_3C + CO_2.$$
$$Fe + CO_2 \rightleftarrows FeO + CO.$$

Dabei bilden sich Schichten, die Eisenkarbid und Eisenoxyd enthalten. Werden die Teilchen wieder in den Karbonylstrom hineingetragen, so tritt wieder Eisenabscheidung ein. Durch mehrfache Wiederholung dieser Vorgänge wird die ungleichmäßige Dicke der Schalen erklärt. [Auch beim Fehlen dieses äußeren Rhythmus könnte ein schaliger Aufbau wahrscheinlich durch eine Art rhythmischer Kristallisation entstehen. Karbid oder Eisenoxyd würden dann wie der Serizit in den Kappenquarzen wirken. Ref.] R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Fritz, F.-Eltville, **Witterungsbeständige Leuchtfarben.** (Farben-Ztg. **45**, 519, 1940.)

Die so außerordentlich wasserempfindliche Strontiumsulfid-Wismut-Leuchtfarbe wird durch 10 Proz. Borsäureanhydrid oder entwässertes Na_2CO_3 aus bisher unbekannten Gründen (da andere hygroskopische Stoffe unwirksam sind) vollkommen wasserbeständig. Einbettung in Polystyrollack. R. E. Lg.

d) Photographie.

Reardon, A. J., **Das solarisierte latente Bild.** (Trans. Kansas Acad. Sci. **42**, 385, 1939.)

Das wiederholte Auf- und Absteigen der Schwärzungskurve bei verlängerter schwacher Belichtung soll im Zusammenhang stehen mit dem verschiedenen Grad der Gitterbildung in den verschiedenen Größenklassen der Ag-Br-Kristalle. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Kirchhof, F.-Mannheim-Rheinau, **100 Jahre Kautschuk-Vulkanisation.** (Chemiker-Ztg. **63**, 717, 1939.)

Kurze historische Übersicht. Heiß- und Kaltvulkanisation, Anreger, Beschleuniger, Antioxydantien. Bedeutung der Schwefelbrücken im Molekül, die auch dem Keratin der Wolle ihren elastischen Charakter verleihen. Die ausgeprägte Polymerisationsneigung des S-Atoms läßt dieses in Natur und Technik eine besondere Rolle spielen. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Mason, C. W., und F. B. Rovevear-Ithaca, N. Y., Dep. of Chemistry, **Der Abbau orientierter Zellulosestruktur durch polarisiertes ultraviolettes Licht.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2995, 1939.)

Der durch die Kupferzahl zu bestimmende Abbau der Zellulose durch ultraviolettes Licht ist um 25 Proz. höher, wenn die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes senkrecht, als wenn sie parallel zur Faserrichtung stand. In ersterem Fall werden die am leichtesten zu deformierenden Glieder der Kette erfaßt. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Wagner, H.-Stuttgart, **Fragen des Bautenschutzes durch Anstrich.** (Chemiker-Ztg. **64**, 57, 1940.)

„Anstrich ist Bildung einer Schicht auf einer Oberfläche, und zwar aus einer Dispersion. Kennzeichnend für den Anstrich ist die Bildung eines Xerogels, einer zusammenhängenden, nicht kristallinen Kolloidschicht." — Daher fällt die Neutralisation eines Putzes mit $ZnSO_4$ nicht in dieses Gebiet, wohl aber die Behandlung mit Wasserglas mit anderen Zusätzen, ebenso die Fluatanstriche, die eingehender behandelt werden. Optisch braucht der Anstrich nicht in Erscheinung zu treten; es werden aber verschiedene Verfahren für gefärbte Fluatanstriche angegeben. Besonders günstig auf porösem Untergrund sind Öl-in-Wasser-Emulsionen, da sie tief eindringen und dann gute Filme bilden, so z. B. solche mit Latex, Bitumen, Chlorkautschuk und vor allem Vinylchlorid oder Akrylsäurepolymeren. Hervorragend bewährt hat sich auch Chlornaphthalin, welches zugleich auf Holz flammenschützend wirkt. Noch günstiger sind hier die teueren Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, brauchbar ist für diesen Zweck auch Sulfitablauge. Feuerschutz und Bautenschutz erstrebt man, möglichst zugleich in einem Anstrich zu erzielen. Pr.

Vold, R. D., und R. H. Ferguson, **Zum Studium der Phasen im System Natriumpalmitat-Salz-Wasser.** (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **37**, 42, 1940.)

Die Seifenkern-Phase kann in zwei reversiblen Gleichgewichten zur Kernseifen-Phase stehen. Beide sind zwei verschiedene Phasen des Systems. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Roffo, A. H., und A. E. Roffo-Buenos Aires, **Verharzung des Cholesterins.** (Bol. Inst. Med. exp. **16**, 294, 1939.)

Durch Bestrahlung mit der Kadmiumdampflampe wird Cholesterin oberflächlich verharzt. R. E. Lg.

Daxer, H., und F. Stellwaag-Geisenheim, **Aktivierung geringer Mengen von Darmgiften durch Zusätze.** (Anz. Schädlingskunde **16**, 25, 1940.)

Der Wunsch war, dadurch an Gift bei der Insektentötung zu sparen. Im Gegensatz zur Wirkung auf Pflanzen ist die auf Insekten nicht abhängig vom Grad der Wasserlöslichkeit der Kalkarsenate. Zusätze von Saponinen, sulfosaurem Natrium oder Peucedanin haben nur so geringe akrivierende Wirkung auf das Arsen, daß sie für die Praxis nicht in Betracht kommen. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Kesper, J. F.-Dortmund, **Über eine neuzeitlich entwickelte Zerstäuber-Trockenmaschine für die chemische Industrie.** (Chem. Apparatur **26**, 353, 1939.)

Diese Maschine von Zahn & Co. dient für die verschiedensten anorganischen und organischen Produkte der chemischen Industrie, wie Kunstdünger, Seife, Gerbstoffe, Blut, Latex. Man gewinnt direkt, ohne Vermahlung, ein feines Pulver. — Die Trockenluftzufuhr ist mehrfach unterteilt. Die Umlaufgeschwindigkeit des Rotors liegt optimal bei 150 m/sec. Temperaturen lassen sich je nach Wunsch zwischen 40 und 400° einstellen. Bei 200° liegt die optimale Wärmeausnützung bei 66 Proz. Die Typen leisten zwischen 50 und 2000 Ltr. Wasserverdampfung stündlich. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Guillermond, A., und R. Gautheret, **Einfluß des p_H auf die Vitalfärbung der Hefe.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 237, 1939.)

Bei p_H 5,6 beginnt eine Absorption des Neutralrot durch die Vakuole. Sie steigt bis p_H 7,4 an, um dann wieder zu fallen. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Über den Zellulosenachweis durch Jod.** (Verh. Schweiz. naturf. Ges. **1939**, 67.)

Bei einigen Meeresalgen färbt sich die Membran nicht mit Chlorzinkjod, obgleich es sichersteht, daß sie in der Hauptsache aus Zellulose besteht. Nach Quellung, z. B. in Schweizer's Reagens tritt dagegen die Blaufärbung ein. Vergleichende Versuche zeigen, daß eine gute Gitterausbildung der Zellulose ihre Reaktion verhindert. Ein von vornherein bestehender oder durch verschiedenartige Quellmittel herbeigeführter gestörter Gitterzustand ermöglicht dagegen die Jodreaktion. R. E. Lg.

Weisschedel, E., und R. Jung, **Die anatomische Auswertung und das Studium der sekundären Faserdegeneration nach lokalisierter subkortikaler Ausschaltung durch Elektrokoagulation.** (Z. Anat. **109**, 374, 1939.)

Die Marchi-Reaktion beruht darauf, daß das mit $K_2Cr_2O_7$ fixierte Gewebe mit OsO_4 behandelt wird. Das normale Myelin der Nervenbahnen färbt sich gelbgrau, die degenerierten Markscheiden dagegen tiefschwarz. Es beruht dieses darauf, daß das $K_2Cr_2O_7$ (oder $KClO_3$) die Reduktionsfähigkeit der ungesättigten C-Verbindungen der normalen Lipoide aufhebt, nicht aber die der Fettsäuren der degenerierten Markscheiden. Manche Fehlschläge der Methode sind auf Nichtbeachtung der Redox-Verhältnisse zurückzuführen. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Mäkelt, H.-Berlin-Zehlendorf, **Ein neuer Kunstharzlagerwerkstoff und seine Anwendung bei Achslagern.** (Braunkohle **39**, 351, 1940.)

Bei den meisten untersuchten Kunststoffen hätten sich konstruktive Abänderungen des Lagerkörpers notwendig gemacht, die aber nicht durchgeführt werden konnten. Ein Preßstoff aus 35 Proz. Harz und 65 Proz. Gewebeschnitzel war durch die zu geringe Einheitlichkeit der Struktur und hohen Füllstoffgehalt ungeeignet. Bewährt hat sich dagegen die Gleitmasse VW, die 80 Proz. Kunstharz enthält. Der Rest besteht aus Asbestfasern und anderem Material. Die Wärmeableitung kann natürlich nicht so rasch wie bei Metall sein. Aber sie scheint auszureichen. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Walter Hückel-Breslau. 1. Band. 3. Auflage. XII, 616 Seiten, mit 26 Abbildungen. (Leipzig 1940, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 20.—, in Lw. geb. RM 21.80.

W. Hückel's Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, die jetzt in 3. Auflage erscheinen, gelten mit Recht als ein Meisterwerk der allgemeinen organischen Chemie. Die kritische Art, mit der die Bedeutung und die Grenzen unserer theoretischen Vorstellungen abgewogen werden, sichern dem Werk seine bleibende Bedeutung. Es ist, wie es auch im Vorwort zum Ausdruck kommt, eine der Absichten des Verf., die Verbindung zwischen der klassischen organischen Chemie und den neueren elektronentheoretischen Gesichtspunkten aufrecht zu erhalten. So kommt es, daß in diesem 1. Band nur teilweise von den neueren Theorien Gebrauch gemacht wird, während ihre eingehende Begründung dem 2. Band vorbehalten bleibt. Es ist sehr interessant, Hückel's Werk mit den kurz zuvor erschienenen „Neueren Anschauungen der organischen Chemie" von Eugen Müller zu vergleichen, die von einem ganz anderen Standpunkt aus abgefaßt sind. Beide Werke ergänzen sich auf das beste.

Die 3. Auflage der Theoretischen Grundlagen hat gegenüber der 2. an Umfang stark zugenommen. Es wurde nicht nur dem Fortschritt in den letzten 6 Jahren Rechnung getragen, sondern der Inhalt vielfach durch Neuaufnahme älterer Arbeiten auf eine breitere Grundlage gestellt. Sehr verändert wurde das Kapitel über Tautomerie, welches sich heute ohne den Begriff der Mesomerie nicht mehr darstellen ließ. Auch das Kapitel über den Verlauf chemischer Reaktionen erfuhr eine vollständige Umarbeitung. Man darf wohl annehmen, daß die Theorie der Polymerisation im 2. Bande besprochen werden wird. Ein Abschnitt über Chelate und Verbindungen mit Wasserstoffbrücken wurde neu eingefügt. Während noch vor wenigen Jahren das Problem der Walden'schen Umkehrung über eine einfache Beschreibung des Reaktionsverlaufes nicht hinausgelangen konnte, ist heute ein wesentlicher Fortschritt zu verzeichnen, der im 7. Kapitel gut zum Ausdruck kommt. Man wird das Erscheinen des 2. Bandes, das für Ende dieses Jahres angekündigt wird, mit Spannung erwarten.

W. Langenbeck (Dresden).

Einführung in die Optik. Von R. W. Pohl. VIII, 320 Seiten mit 564 Abbildungen im Text und auf einer Tafel, darunter 18 entlehnten. (Berlin 1940, Julius Springer.) Preis geb. RM 18.60.

Nunmehr liegt auch der Schlußband der Pohlschen „Einführung in die Physik", die Einführung in die Optik, vor. Auch sie wird für den physikalischen Unterricht den richtunggebenden Einfluß gewinnen, wie ihn Pohl's Elektrizitätslehre besitzt. Gerade die Gebiete, die in anderen Lehrbüchern seit Jahren eine starre Form angenommen haben, z. B. die Interferenz und ihre Anwendungen, erscheinen in völlig neuartiger Gestalt, belebt durch eine Fülle bisher gar nicht oder nur wenig bekannter Versuche, zu deren Durchführung keine plutokratischen Mittel benötigt werden. Aber nicht nur in den großen Zügen der Anlage des Werkes spürt man die liebevolle Hand des Verf., auch in der Darstellung im kleinen ist sie überall fühlbar, so z. B. in den Betrachtungen zur Schlierenmethode und der Behandlung krummer Lichtstrahlen. Weit über die Optik im engeren Sinne hinaus gehen die Ausführungen über die quantenhafte Absorption und Emission der Atome sowie die Betrachtungen zur wellenmechanischen Statistik. Jeder, der nur eines der bereits erschienenen Teile des Pohl'schen Werkes kennt, wird sich auch den vorliegenden Schlußband anschaffen.

H. Teichmann (Berlin/Dresden).

Investigations as to the absorption and accumulation of inorganic ions. Von Hendrik Lundegårdh-Stockholm, Inst. of Plant Physiol. 171 Seiten mit 36 Abbildungen. (Stockholm 1940, The Agricultural College of Sweden.) Ohne Preisangabe.

Wie in den bisherigen Fassungsversuchen (seit 1934) hat auch diesmal die Auffassung Lundegårdh's von der „aktiven Resorption" der Ionen durch die Pflanzenwurzeln aus den Nährlösungen des Bodens mancherlei Wandlungen erfahren. Die Grundeinstellung ist natürlich geblieben: Einfache Diffusion kann hier nur eine untergeordnete Rolle spielen. Denn es erfolgt eine Aufnahme der Salze aus einer verdünnteren Lösung in die Zellen, in denen ein höherer osmotischer Druck herrscht. (Auf die Bedeutung des Partialdrucks geht er dabei kaum ein.) Geblieben ist die Vorstellung, daß die hierzu notwendige Energie geliefert wird von der Oxydation der Glukose in der lebenden Zelle. Immer mehr wird der hierfür wirksame (kleinere) Anteil der Gesamtatmung abgetrennt und als Wesen der sogenannten Anionenatmung zu erfassen versucht. Dieser Anteil wird jetzt wegen seiner Zyanidempfindlichkeit einer Eisenkatalyse zugeschrieben, während der Hauptteil der Atmung der Wurzeln eine Mangankatalyse sei. Oxydation bedeute Elektronenabgabe, damit eine Verminderung der negativen Ladung der Protoplasmaoberfläche, welche (bei O_2-Mangel) die Anionenaufnahme elektrostatisch hindere. Man hat den Eindruck, daß auch hier noch eine weitere Klärung der Anschauungen abgewartet werden müsse. Denn wenn es durch die Atmung schließlich zu einer positiven Aufladung der Membran kommen würde, dann würden sich die Verhältnisse gerade umgekehrt haben, d. h. es würden nur Schwierigkeiten für die Deutung der Kationenaufnahme entstehen. Bei der negativen Ladung der Membran sieht hierfür Lundegardh so wenig Schwierigkeit, daß er den Gedanken an eine fördernde „Kationenatmung" ablehnt. Kationenaustausch genüge. Außerdem spricht er davon, daß die Kationen von den Anionen passiv mitgeschleppt würden.

Hinzugekommen sind neue Vorstellungen über den Aufbau der Protoplasmamembran. In der Hauptsache soll sie aus nichtdissoziierten Molekülen bestehen, z. B. Fetten oder andern Estern, nicht aber aus Phosphatiden oder Eiweißen. Dissoziiert seien nur etwa 1 Proz. der Moleküle, und diese seien mosaikartig verteilt. Trotz der Minderzahl seien sie von besonders großer Bedeutung, da sie die Eingangspforte der Ionen darstellen. Sie ersetzen also gewissermaßen die Poren anderer Theorien, die Lundegårdh leugnet, weil er die Membran als viskosflüssig annimmt. (Durchtritt größerer Moleküle könne nur durch Überwindung der Kohäsionskraft dieser Flüssigkeit erfolgen.) Die Vorstellungen über den Einfluß der Anionenatmung auf den Zustand der Membran sind noch in Entwicklung. Es wird dabei auch die Möglichkeit der Änderung des Hydratationsgrades erwähnt. Von den äußeren Faktoren, welche sie verändern können, wird der Antagonismus von Ca und K erwähnt: Durch Ca-Entwässerung, dadurch dichtere Packung. Da letztere auch die aktiven Orte des Mosaiks näher zusammenbringe, wird der Endzustand einer Dichtung (im Gegensatz zur K-Wirkung) nicht ganz verständlich.

Lundegårdh führt eine ganze Reihe teils neuer Grenzflächen als notwendig für seine Theorie an. Besonders wichtig ist natürlich die, in welcher sich der Redoxvorgang der Anionenatmung abspielt. Im ganzen ist er bemüht, die Aufgabe mit physikalischen und chemischen Deutungen zu lösen. Deshalb lehnt er den etwas an Vitalismus erinnernden Ausdruck „adenoide Resorption" ab, den Overton geprägt hatte, und den in den letzten Jahren Collander wieder aufgegriffen hatte. Durch die Auseinandersetzungen mit diesem, mit Osterhout usw., lernt man aus dem Buch auch die Deutungsversuche der anderen Forscher und den Unterschied zwischen Pflanzenwurzeln, großen Algenzellen usw. kennen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Kristallstrukturuntersuchung und ihre Aufgaben in der Technik. Von Dozent Dr. Wilh. Kleber-Bonn. 28 Seiten mit 12 Abbildungen. (Bonn 1940, Verlag Gebr. Scheur.) Preis geh. RM —.40.

In diesem Heft 21 der Bonner Kriegsvorträge wird ein leichtverständlicher Einblick in den Aufbau der Kristallgitter gegeben. Ein Vergleich der gewickelten Anordnung der 6 C-Ringe im Diamanten und die nicht gewickelte ebene Anordnung derselben im Graphit, welch letztere ihn als Schmiermittel brauchbar macht. Vergleich des Graphits mit dem leicht spaltbaren Glimmer. Ferner die fasrige Anordnung im Asbest, die sich an der Oberfläche vom Metallguß, bei den elektrischen Niederschlägen und beim Ziehen von Metallen aber auch beim Spinnen unter Zug bei Kunstseide wiederfindet. Zickzackketten beim behandelten Keratin als Ursache der Dauerwellen sind als Vorstufe der Wicklung aufzufassen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Chemie des Pyrrols. Von Hans Fischer und Hans Orth. II. Band: **Pyrrolfarbstoffe.** 2. Hälfte. Von Hans Fischer-München und Adolf Stern-Detroit. IX, 478 Seiten mit 3 Tafeln. (Leipzig 1940, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 31.—, geb. RM 33.—.

Mit dem vorliegenden 2. Teil des 2. Bandes ist die „Chemie des Pyrrols" nunmehr abgeschlossen. Behandelt die schon länger vorliegende 1. Hälfte des

2. Bandes den Blutfarbstoff und seine Umwandlungs- und Abbauprodukte, so befaßt sich der 2. Teil vorwiegend mit der Chemie des Blattgrüns und dessen Umwandlungs- und Abbauprodukten. Den breitesten Raum des Werkes nehmen die zu den drei Grundsystemen des Phorbins, Chlorins und Porphins gehörenden Verbindungen ein, in die sich noch die Rhodine und Purpurine eingliedern. Ihnen folgt das Bakteriochlorophyll und seine Abkömmlinge. Der folgende Teil behandelt dann die Trennung, Identifizierung und die Reaktionen des Chlorophylls und seiner Abkömmlinge, ein weiterer besonderer Abschnitt befaßt sich eingehend mit den optischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die zahlreichen Ansichten und Theorien über die Rolle des Chlorophylls beim Assimilationsprozeß, dessen letzte Geheimnisse noch der Entschleierung bedürfen, werden in einem weiteren Abschnitt nebeneinander gestellt. Dann werden die biologischen Abbauprodukte des Chlorophylls bei höheren und niederen Tiergattungen und der Abbau durch Mikroorganismen behandelt, den Schluß bildet ein kurzer Abschnitt über Imidoporphyrine. Ein ausführliches Literaturverzeichnis und Register erleichtern eine rasche Orientierung.

Das einzigartige Buch, das der Feder des besten Kenners und langjährigen erfolgreichsten Bearbeiters dieses schwierigen Gebietes entstammt, der mit seiner Schule wohl den weitaus überwiegenden Anteil zu dem vorliegenden Tatsachenmaterial selbst beigesteuert hat, bedarf wohl kaum noch einer besonderen Empfehlung. Alle an der Pyrrolchemie interessierten Chemiker und Naturwissenschaftler werden diese wertvolle Sammlung des gesamten Materials wärmstens begrüßen. M. Boëtius (Dresden).

Netz-, Dispergier- und Waschmittel. Bearbeitet unter Berücksichtigung der Patentliteratur von Dr.-Ing. Fr. Müller, Oberregierungsrat, und Dr.-Ing. van der Werth, Patentanwalt. 3. stark vermehrte Auflage. 682 Seiten. (Berlin 1939/40, Allgemeiner Industrieverlag Knorre & Co.) Preis in Leinen geb. RM 42.—.

Wenn eine Sammlung von Patentschriften innerhalb weniger Jahre in 3. Auflage erscheinen kann, so zeigt dies, daß eine solche Sammlung ein bestehendes Bedürfnis der Technik befriedigt; sie bedarf daher keiner weiteren Empfehlung mehr. Die beiden Verff. haben sich der sehr dankenswerten Aufgabe unterzogen, das in den Patentschriften der Kulturstaaten niedergelegte Wissen nach einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen, um so dem Benutzer einen zusammenfassenden Überblick zu geben. Die Verff. haben es sich versagt, selbst kritisch zu dem Schrifttum Stellung zu nehmen, sie haben sich vielmehr begnügt, mit einem von ihnen entwickelten Einteilungsprinzip, das hier kurz gekennzeichnet werden soll. Der Besprechung der Patentschriften auf dem Gebiete der Herstellung von Sulfonierungsprodukten, welches Kapitel eingeteilt ist in die Sulfonierung von Mineralölen, aromatischen Verbindungen und Fettsäuren und ihren Derivaten, folgt der 2. Hauptabschnitt, der die schwefelsäuregruppenfreien Produkte umfaßt. Es sind hier besprochen die Karbonsäuren, Säureamide und Ester, Aminosäuren, quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Uretane und Imitazole, es folgen Äther und ätherartige Verbindungen, die organischen Kondensationsprodukte, aus denen die harzartigen hervorgehoben sind, sowie schließlich die Phosphorsäure und organischen Phosphorverbindungen. Den Schluß bildet eine Sammlung jener Patentschriften, welche die Verwendung der in den beiden ersten Kapiteln in bezug auf ihre Herstellung beschriebenen Produkte betreffen. J. Reitstötter (Berlin).

Kunstharzpreßstoffe und andere Kunststoffe. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung. Von Walter Mehdorn. Zweite Auflage. XII, 300 Seiten mit 257 Abbildungen und 43 Zahlentafeln. (Berlin 1939, VDI-Verlag G. m. b. H.) Preis geb. RM 15.—, für VDI-Mitglieder RM 13.50.

Der Chemiker wird in der für den Ingenieur geschriebenen Monographie nicht viel Neues finden. Wenn sie trotzdem hier an dieser Stelle angezeigt wird, so geschieht dies vor allem aus dem Grunde, weil die Ingenieurarbeiten bei der Herstellung von Kunstharzpreßstoffen ausführlich geschildert sind, und es auch für den Chemiker wissenswert ist, die Gesichtspunkte zu erkennen, nach welchen der Ingenieur den Rohstoff beurteilt.

Die neue Auflage des Buches, von einem bekannten Preßstoff-Fachmann geschrieben, vermittelt dem Verarbeiter und Verbraucher von Kunstharz-Preßstoffen die notwendigen Kenntnisse über den Werkstoff, die Gestaltung, die Herstellung und die Grenzen der Anwendung der verschiedenen Kunststoffe. Es wird besonders für jeden, der sich mit der Umstellung auf deutsche Werkstoffe zu befassen hat, ein wertvolles Hilfsmittel sein. J. Reitstötter (Berlin).

Atlas der menschlichen und tierischen Haare. Von Med.-Rat Dr. med. Th. Lochte-Göttingen. 306 Seiten mit 506 Abbildungen. (Leipzig 1938, Verlag von Paul Schops.) Preis geb. RM 52.—.

Zunächst nur ganz im Hintergrund möchte der Kolloidchemiker sich zu denen gesellen, für die dieses Werk mit den zahlreichen Mikroaufnahmen bestimmt ist: Zu den Zoologen, Jägern, Human-, Veterinär- und Gerichtsmedizinern, den Pelz- und Haarverarbeitern, die daraus großen Nutzen ziehen können. Denn kolloidchemisch läßt sich da vieles anpacken; auch dann, wenn die Dispersitätstheorie der Haarfärbung nicht die Bedeutung haben sollte, welche ihr ein Forscher erneut zugeschrieben hat. Beim Ringelhaar des Menschen (vgl. Abb. 20a) ist einmal an eine periodische Fällung des Pigments gedacht worden. Bei einigen Tierhaaren (Abb. 140, 141, 145, 158, 203) drängt sich dieser Gedanke noch stärker auf. Kolloidchemisch sind ferner erwähnenswert die Verzähnelungen der Oberfläche, die sich beim älterwerdenden Haar anscheinend durch Schrumpfungen entwickeln. Vergleichbar mit der rauhen menschlichen Haut (im Sinne von R. Jäger) sind die dachziegelartig übereinander geschichteten Pakete von abgestorbenen Zellen der Kutikula. Die verschiedenen Permeabilitätsverhältnisse für Metallverbindungen und Farbstoffbildner — auch für die künstliche Pelzfärbung werden erwähnt. Wie bei den Zellstoff- und Kunstfasern äußern sich auch bei den Haaren die Unterschiede der runden und mehr bandartigen Formen. Eine Kolloidchemie der Haarpathologie müßte erst geschaffen werden.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Physiologisches Praktikum. Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. d. S., 4., völlig umgearbeitete Auflage. Teil II: **Allgemein physiologisches Praktikum.** XV, 160 Seiten, mit 176 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1940, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 7.—.

Von dem bewährten Abderhalden'schen physiologischen Praktikum ist nunmehr auch der zweite allgemein-physiologische Teil in 4. Auflage erschienen. Wie der Verfasser einleitend betont, ging dem physiologisch-chemischen Praktikum des Mediziners seit Jahren ein pflichtmäßiges chemisches Praktikum voraus, so daß im physiologisch-chemischen Praktikum eine gewisse Erfahrung des Studierenden im chemischen Experimentieren vorausgesetzt werden konnte. Merkwürdigerweise fehlte bisher eine entsprechende praktisch-physikalische Vorbereitung der Studierenden, so daß diese an den allgemein-physiologischen oder physikalisch-physiologischen Übungen zumeist ohne jegliche Erfahrung im Umgang mit physikalischen Apparaturen, selbst einfacher Art, teilnahmen, ein Übelstand, der wohl von Seite der Lehrenden wie Lernenden in gleicher Weise empfunden wurde. Mußte doch ein beträchtlicher Teil der geringen, für die Anstellung der physiologischen Versuche zur Verfügung stehenden Zeit zur Erläuterung physikalischer Grundbegriffe verwendet werden. Erst im Jahre 1939 ist auch der Besuch eines physikalischen Praktikums den Medizinern zur Pflicht gemacht und damit der Physik endlich eine ihrer Bedeutung für die theoretische und praktische Medizin entsprechende Stellung im Unterricht eingeräumt worden. Wir erfahren aus der Einleitung des Abderhalden'schen Praktikums, daß sein Verfasser in Halle bereits seit 1911 den Besuch eines physikalischen Praktikums als Voraussetzung für die Teilnahme an den allgemein-physiologischen Übungen durchgeführt hatte. Abderhalden bemängelt indes mit Recht, daß zur Zeit wohl an den meisten Universitäten den Medizinstudierenden die Möglichkeit fehlt, ein physikalisch-chemisches und insbesondere auch ein kolloidchemisches Praktikum mitzumachen, obwohl diese Gebiete für den modernen Mediziner von ganz besonderer Bedeutung seien. Dem Referenten sei der Hinweis gestattet, daß er diesem Übelstand in den allgemein-physiologischen Übungen seines eigenen Instituts wenigstens einigermaßen dadurch zu begegnen sucht, daß er die grundlegenden Versuche der Kolloidchemie (Diffusion, Dialyse, Ultrafiltration, kolloide Fällungen, Tyndall-Phänomen u. dgl.) zum größten Teil an biologischen Kolloiden ausführen läßt.

Das überaus reichhaltige, mit zahlreichen übersichtlichen Abbildungen ausgestattete Abderhalden'sche Praktikum stellt mit voller Absicht den Menschen in den Mittelpunkt der Versuche, „nur da, wo es nicht möglich ist, unmittelbar an ihm Feststellungen bestimmter Art zu machen, ist das Tier herangezogen". Soweit es sich dabei um operative Eingriffe handelt, ist der Warmblüter vollkommen ausgeschaltet, da die Studierenden bei der geringen, zur Verfügung stehenden Zeit sich unmöglich die für derartige Versuche erforderliche Übung aneignen könnten. Falls Versuche am Warmblüter nicht seitens des Lehrers unmittelbar demonstriert werden, werde man mit Vorteil von kinematographischen Vorführungen Gebrauch machen können. Der Abderhalden'sche Standpunkt, daß der Studierende lieber einfache Versuche gründlich ausführen soll, anstatt sich in oberflächlich-dilettantischer Weise mit komplizierten Dingen abzugeben, ist didaktisch der einzig richtige. Nur so bekommt der Studierende Achtung vor den Schwierigkeiten aller experimentellen Arbeit, eine Erfahrung, welche die notwendige Voraussetzung bildet für eine richtige Einschätzung forscherischer Tätigkeit. Wöhlisch (Würzburg).

Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung. XIII. Tagung. Hauptthema: Kreislauf und Atmung. Herausgegeben von Prof. Dr. Eb. Koch-Gießen und Nauheim. XXXII, 182 Seiten, mit 70 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1940, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 10.—.

Schon der einleitende Vortrag von R. Wagner (Innsbruck) führt in Grenzflächenfragen ein: Der Gasaustausch zwischen Blut und Luft in der Lunge ist ein rein physikalischer Vorgang. O_2 und CO_2 diffundieren je nach ihrem Partialdruck. Die Lunge ist weder ein Resorptionsorgan noch eine Drüse. Vielfach herrscht eine falsche Vorstellung von der „respiratorischen Oberfläche". Sie ist nicht die gesamte innere Oberfläche der Lunge, sondern nur die Berührungsfläche zwischen Blut und Luft. Die Ausführungen darüber, wie die Vorgänge geregelt und gestört sein können, schließen mit dem Satz, der auch in unserer Wissenschaft seine Bedeutung hat: „Eine Kette ist nie stärker als ihr schwächstes Glied." — Die Gemeinschaftsregelung von Atmung und Kreislauf ist, wie Eb. Koch ausführt, auch durch Chemorezeptoren gesteuert.

Eine von L. Brauer-Wiesbaden beschriebene Methode, die Arbeitsfähigkeit eines Menschen objektiv zu bestimmen, wird von W. Reichmann-Bochum bei Staublungenkranken angewandt.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Pharmakognosie. I. Teil. Von Dr. A. Mosig. (Die Lehrapotheke, Bd. 3. Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer.) VIII, 67 Seiten, mit 1 Tafel. (Dresden und Leipzig 1940, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 3.50.

Die „trocken" erscheinende Pharmakognosie dem jungen, angehenden Pharmazeuten verständlich und interessant zu machen, ist ein nicht leichtes Unterfangen, besonders wenn man sich aus pädagogischen Gründen fast ausschließlich auf rein anatomische Dinge beschränken muß.

Der Verfasser der Pharmakognosie in der Sammlung der Lehrapotheke hat diese Aufgabe voll erfüllt. Nach einem allgemeinen Artikel über den erzieherischen Wert der naturwissenschaftlichen Beobachtung wird auf die praktische Bedeutung der Drogenkunde hingewiesen und daran anschließend eine Übersicht über die wichtigsten Methoden zur Untersuchung und Wertbestimmung der Drogen gegeben. Tabellen, in denen stichwortartig die anatomischen Merkmale und die chemischen Nachweisreaktionen der wichtigsten Drogen aufgeführt sind, machen das kleine Büchlein zu einem wertvollen Leitfaden für den Praktikanten.

H. Wojahn (Kiel).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Aachen. Dr. H. Sedlaczek, ord. Prof. in der Fakultät für Bergbau, Chemie und Hüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen, scheidet auf seinen Antrag aus dem preußischen Landesdienst aus.

Berlin. Doz. Dr. W. Baukloh an der Technischen Hochschule Berlin wurde zum außerplanmäßigen Prof. ernannt (Physikalische Chemie für Hüttenleute).

Prof. Dr. L. Ubbelohde, Ordinarius für Technische Chemie und Direktor des Technisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Berlin, wurde auf seinen Antrag im 64. Lebensjahr von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Geh. Reg.-Rat Dr. K. A. Hoffmann, emerit. Prof. für anorganische Chemie und Ehrensenator der Technischen Hochschule Berlin, ist am 15. Oktober im Alter von 70 Jahren gestorben.

Dr. Ramm, Leiter der Reichsarbeitsgemeinschaft für Krebsbekämpfung, Berlin, wurde zum Beauftragten des Hauptamtes für Volksgesundheit der NSDAP. für die Krebsbekämpfung in Deutschland ernannt.

Zur Reichsakademie der Wissenschaften wurde der Reichsverband der Deutschen Akademien der Wissenschaften erhoben.

Dresden. Unser Mitglied Dr. G. Lindau, leitender Chemiker der Lingner-Werke Vertriebs-G. m. b. H., Dresden, ist infolge eines Flugzeugunglückes in Rumänien im Alter von 35 Jahren gestorben.

Geheimrat Prof. Dr. R. Möhlau, früher Ordinarius für Farbenchemie und Färbereitechnik an der Technischen Hochschule Dresden, ist vor kurzem im Alter von 83 Jahren verstorben.

Frankfurt a. M. Dr. Robert Klement, Dozent für anorganische Chemie, wurde zum außerplanmäßigen Prof. an der Universität ernannt.

Laibach (Jugoslawien). Der Führer verlieh Prof. Dr. M. Samec das Verdienstkreuz erster Stufe des Ordens vom deutschen Adler.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Leipzig. Prof. Dr. B. Rassow, emerit. Prof. der chemischen Technologie an der Universität Leipzig, beging am 23. September 1940 sein goldenes Doktorjubiläum.

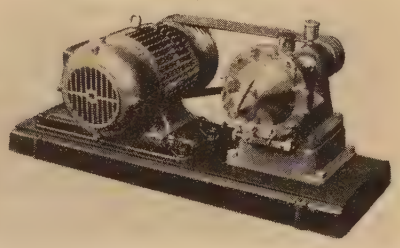
Ludwigshafen. Unser Mitglied, Dr. Fritz Stöwener, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., ist am 30. September 1940 verstorben.

Lugano (Italien). Dr.-Ing. G. Tagliani, Lugano, Ehrendoktor der Technischen Hochschule Stuttgart, bekannt surch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Farbstoffe und Färberei, ist am 7. September im Alter von 71 Jahren gestorben.

Stavanger. Dr. Gulbrand Lunde, Stavanger (Norwegen), Direktor des Forschungslaboratoriums der Norwegischen Konservenindustrie, wurde vom Reichskommissar für Norwegen, Gauleiter Terboven, als kommissarischer Staatsrat, und zwar für Volksaufklärung und Kultur, ernannt.

Wien. Dr. R. Strebinger wurde zum außerplanmäßigen Prof. für technische Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Witten. Arthur Imhausen, Witten, bekannt durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Fettsäuresynthese, wurde mit dem Kriegsverdienstkreuz ausgezeichnet.

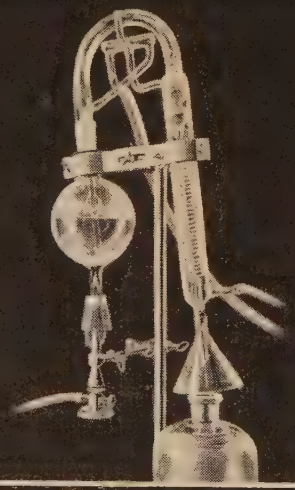


Hurrell-
Homogenisatoren

mit Stundenleistung von 50–20 000 Liter liefert

Wilh. G. Schröder Nachfl.
Maschinenfabrik Lübeck

Selbsttätiger
Wasserdestillations-Apparat
nach Dr. Stadler, DRGM
aus
JENAer
Geräteglas 20
im Pendelhalter
drehbar aufgehängt



SCHOTT & GEN. JENA

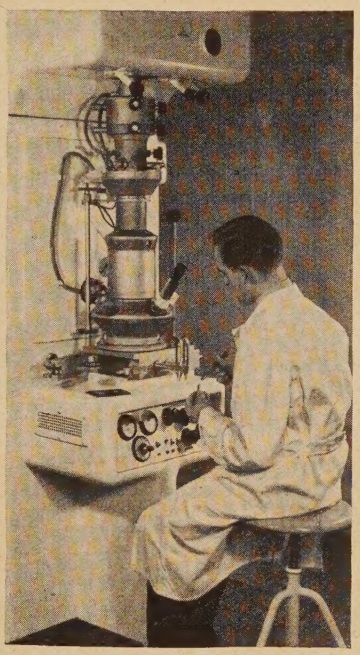
Bitte Druckschrift 5961 anfordern vom
JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

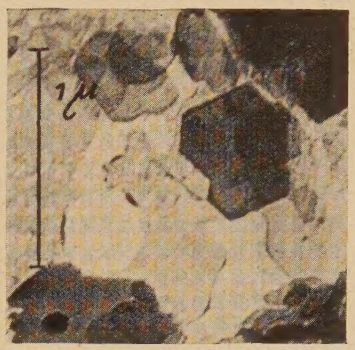
SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

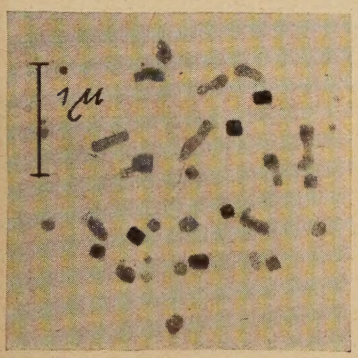
nach Ruska und v. Borries

Kolloides Silber

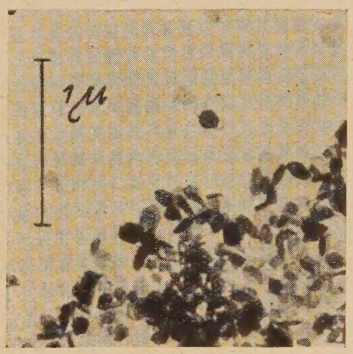




Zettlitzer Kaolin



Zigarrenrauch



Chromoxyd

Für mikroskopische Untersuchungen, die in das Gebiet der bisher „ultravisiblen" Strukturen fortgesetzt werden sollen, steht heute das Übermikroskop zur Verfügung. Es dient als

FORSCHUNGS-INSTRUMENT

für die Kolloidchemie, Silikatforschung, Farbstoffuntersuchung, Technik der Staube und Rauche und für die Faserstoffkunde, in der Biologie zur Strukturforschung, Hämatologie, Bakteriologie und Virusforschung · Seine Vorzüge: Auflösungsvermögen 5 bis 10 mµ · Helle Schirmbilder bei 4000- bis 40000facher Vergrößerung · Exposition der Platte 1 Sekunde Strahlspannung bis zu 85 kV, daher gute Objektdurchdringung · Wechsel des Objekts und der Platte je 1 Minute · Hellfeld- Dunkelfeld- und Stereoaufnahmen · Bequeme Bedienung des Gerätes im Sitzen

LIE 017

SIEMENS & HALSKE AG · WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

Objektträger Vibrator

nach M. VON ARDENNE

Ein neues Hilfsgerät bei der Herstellung licht- und elektronenmikroskopischer Präparate von dispersen Substanzen

Für horizontale und vertikale Schüttelung

Zum Anschluß an das 50 Lichtnetz — Kurze Lieferzeit
Preis mit Deckgläschen-Halter auf Anfrage

ARDENNE-KRISTALL, Berlin-Grunewald, Seebergsteig 14

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Filt 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Emil Paßburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

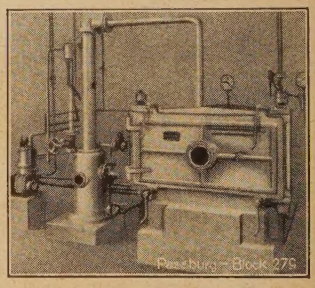
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich



Universal-Vakuum-Trockenanlage

Remsen-Reihlen:

Einleitung in das Studium der Chemie

Neu bearbeitet und neu herausgegeben von
Dr. Hans Reihlen
a. o. Professor an der Universität Tübingen

11., durchgesehene und verbesserte Auflage
XVI, 326 Seiten, mit 59 Abb. und 4 Tafeln
(1940) Geb. RM 10.—

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-
PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Bitte, beziehen Sie sich bei Bestellungen und Anfragen auf die „Kolloid-Zeitschrift".

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen,
Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen usw.

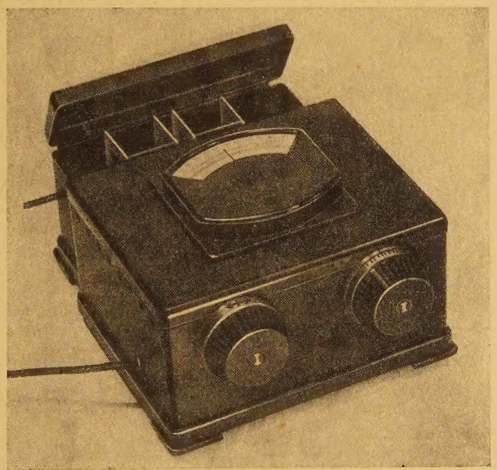
Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter GmbH · Bad Homburg v d H.

Geräte für
Ultraschall
Piezo-Elektrizität
Elektro-Akustik
Meß-Optik
Kristall-Optik

z. B. auch
Refraktometer zur Erkennung fester und flüssiger Stoffe durch Messung ihrer Lichtbrechung

30



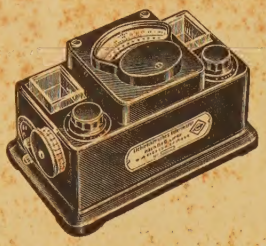
Potentiometer zur elektrometrischen p_H- und r_H-Bestimmung, Leitfähigkeitsmessung und -titration. p_H-Registrieranlagen. Komparatoren zur kolorimetrischen p_H-Bestimmung, Duboscq-Kolorimeter, Polarimeter, Elektrophorese-Apparat n. Tiselius, Polarograph, Vitaminometer usw. Verlangen Sie Druckschrift 10 kol.

Hellige Photozellen-Kolorimeter

für direkten Netzanschluß zur Messung der Lichtabsorption von farb. Lösungen, zur Bestimmung ihrer Konzentration bei quantitativen Analysen, zur p_H-Messung, Farbbestimmung, Trübungsmessung, Messung der Lichtdurchlässigkeit, Absorption oder Farbe von festen Stoffen und zur Beurteilung von Emulsionen. Durchfluß-Kolorimeter zur laufenden Kontrolle der Absorption von Flüssigkeiten, zur Kontrolle des Roh- und Abwassers, zur laufenden p_H-Registrierung mit Signalgabe bei kurvenmäßiger Aufzeichnung der p_H-Änderungen.

F. HELLIGE & CO
FREIBURG i. B

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

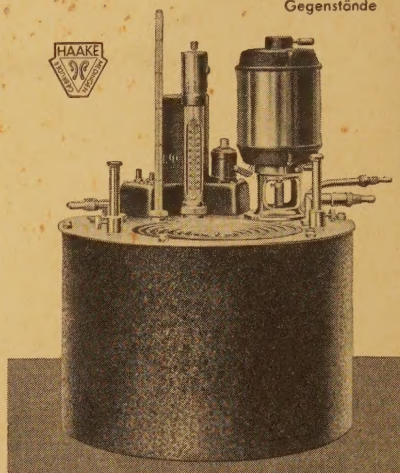
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

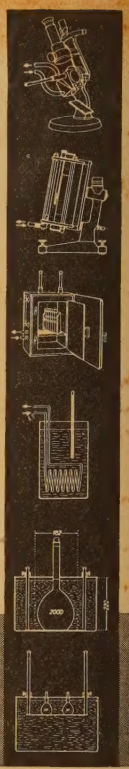
Ultra-Thermostat

nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

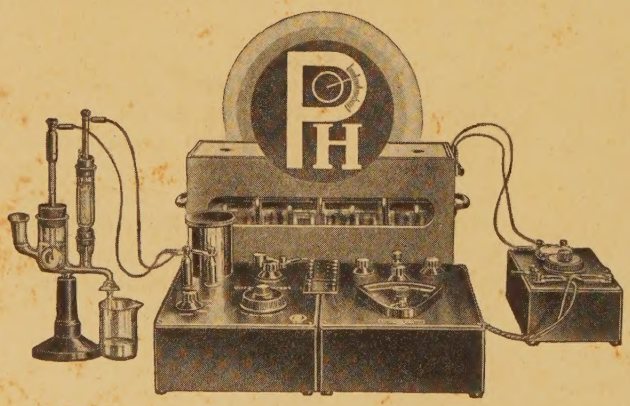
für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände





Gebr. Haake, Medingen bei Dresden

ULTRA-JONOGRAPH



für p_H-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend, mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen.

Listen senden

F. & M. LAUTENSCHLÄGER

München 15, Lindwurmstraße 29—31